

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Mauro Vestena

**NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA
BIODEGRADÁVEL/NANOCRISTAIS DE CELULOSE:
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Alfredo T. N. Pires

Coorientadora: Prof.^a Carmen M. O. Müller

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Vestena, Mauro

Nanocompósitos de matriz polimérica
biodegradável/nanocristais de celulose: obtenção e
caracterização / Mauro Vestena ; orientador, Alfredo
Tibúrcio Nunes Pires ; coorientadora, Carmen Maria Olivera
Müller. - Florianópolis, SC, 2016.

121 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Nanocristais
de celulose. 3. Poli(ácido láctico). 4. Nanocompósitos . 5.
Cinética de Cristalização. I. Pires, Alfredo Tibúrcio
Nunes. II. Müller, Carmen Maria Olivera. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Mauro Vestena

**NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA
BIODEGRADÁVEL/NANOCRISTAIS DE CELULOSE:
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**, área de concentração em **Polímeros** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 28 de abril de 2016.

Prof. Alfredo T. Nunes Pires
Orientador
UFSC

Prof.^a Carmen M. Olivera Müller
Coorientadora
UFSC

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Fabio Yamashita
(TAM/UEL)

Prof.^a Palova Santos Balzer
(UNISOCIESC)

Prof.^a Claudia Merlini
(UFSC/Blumenau)

Prof. Thiago F. da Conceição
(QMC/UFSC)

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
(EMC/UFSC)

Este trabalho é dedicado aos meus
Avós José e Dioclécia, eternamente
presentes... aos meus Pais Ermindo e
Terezinha, pelo presente da vida...à
Mara Regina, Kauê e Tainara,
presentes na minha vida...

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires por estimular o senso crítico, pela presença, disponibilidade, dedicação, empenho, convívio e por toda a orientação científica prestada ao longo deste trabalho.

À Prof.^a Carmen Maria Olivera Müller pela discussão em questões científicas, sociais e ecológicas relevantes a este trabalho.

A todos os colegas e Professores do POLIMAT e da UFSC que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial ao Idejan, à Fernanda e ao Samuel, pela troca de conhecimento, pelo trabalho experimental conjunto, pelo aprofundamento das discussões teóricas, pelo convívio e camaradagem nesses 4 anos. Ao Francisco, mais recentemente pelo companheirismo.

À Marly da Silveira Soldi pelo apoio técnico nas análises térmicas.

À minha esposa Mara Regina e aos filhos Kauê e Tainara pela ajuda e compreensão durante todo o tempo do estudo.

Aos vizinhos Ricardo e Graça pela agradável companhia nas horas de solidão e por gentilmente cederem acesso à internet.

À UTFPR e ao Governo Federal pela liberação e financiamento para realização desta Pós-Graduação.

A quem foi fonte de inspiração no curso deste estudo.

A todos que de forma direta ou indireta colaboraram para conclusão deste trabalho.

Os livros não são feitos para que alguém acredite neles, mas para serem submetidos à investigação. Quando consideramos um livro, não devemos perguntar o que diz, mas o que significa.

(Umberto Eco, 1980)

RESUMO

Preocupações com o acúmulo de resíduos poliméricos no meio ambiente têm despertado o interesse no estudo de biopolímeros como uma das estratégias para reduzir impactos ambientais. Biopolímeros como o poli(ácido láctico) (PLA), tem se destacado como potencial substituto de termoplásticos rígidos derivados do petróleo. Propriedades micro e macroscópicas de matriz de PLA podem ser modificadas em presença de nanocristais de celulose (NCC). Neste estudo, fibras de celulose foram isoladas a partir de palha de espiga de milho (PEM) ou bagaço de cana-de-açúcar (BCA) por processos alcalino/oxidativo. As fibras de celulose foram submetidas à hidrólise ácida, obtendo-se NCC em meio aquoso e dimetilformamida. A eficiência do processo de isolamento e determinação da morfologia e dimensões dos NCC foram avaliadas pelas técnicas de FTIR, TG, XRD, TEM, potencial zeta e DLS. As dimensões dos nanocristais de celulose ficaram em torno de 230 a 290 nm de comprimento e 16 nm de diâmetro, e a dispersão tanto em meio aquoso como em dimetilformamida manteve-se estável pelo período avaliado de seis meses. Foi estudado o efeito da incorporação de NCC na matriz de PLA na cinética de cristalização do PLA, com aumento da taxa de cristalização, redução do grau de cristalinidade e manutenção das dimensões da célula unitária do PLA. A partir do controle da cinética de cristalização foram obtidos filmes de PLA e PLA/NCC com diferentes graus de cristalinidade, sendo avaliadas as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor d'água. Tanto nos filmes predominantemente amorfos como nos filmes com elevado grau de cristalinidade, o aumento da percentagem de NCC reduziu a permeabilidade ao vapor d'água e aumentou a rigidez em relação ao filme de PLA. Por outro lado, os valores da tensão na ruptura e deformação na ruptura dos filmes PLA/NCC foram menores em relação aos filmes de PLA. Blendas de amido termoplástico com poli(ácido láctico) (TPS/PLA) foram revestidas com filmes de PLA ou PLA/NCC, sendo avaliado as propriedade mecânicas e de barreira ao vapor d'água. O revestimento reduziu em até 88% a permeabilidade ao vapor d'água e aumentou a rigidez em relação as blendas. Concluindo, a presença de NCC na matriz de PLA influi na cinética de cristalização do PLA, modificando as propriedades micro e macroscópicas destes materiais e permitindo a utilização como filmes de revestimento em matrizes poliméricas biodegradáveis.

Palavras-chave: nanocristais de celulose, poli(ácido láctico), cinética de cristalização, nanocompósitos.

ABSTRACT

Concerns about the accumulation of polymeric waste in the environment have aroused interest in the study of biopolymers as one of the strategies to reduce environmental impacts. Biopolymers such as poly(lactic acid) (PLA) have stood out as a potential replacement for rigid thermoplastics made from petroleum. Microscopic and macroscopic properties of PLA matrix can be modified in the presence of cellulose nanocrystals (CNC). In this study, cellulose fibers were isolated from corn cob straw (CCS) or sugarcane bagasse (SCB) by alkaline/oxidative processes. The cellulose fibers were subjected to acid hydrolysis, obtaining CNC in aqueous medium and dimethylformamide. FTIR, TG, XRD, TEM, zeta potential and DLS techniques were used to evaluate the efficiency of the isolation process as well as the morphology and dimensions of the CNC. The dimensions of the cellulose nanocrystals were around 230 -290 nm in length and 16 nm in diameter, and dispersion both in an aqueous medium and in dimethylformamide were evaluated stable for six months. It was studied the effect of the incorporation of CNC in the matrix PLA on the PLA crystallization kinetics, with the increase in crystallization rate, the reduction of the degree of crystallinity and the maintenance in the dimensions of the unit cell of the PLA. From the control of the crystallization kinetics it were obtained PLA films and PLA/CNC with different crystallinity degrees, evaluated the mechanical and barrier to water vapour properties. Both in predominantly amorphous films and in high degree of crystallinity films, the increase on the percentage of CNC has reduced the permeability to water vapour and has increased rigidity compared to PLA film. On the other hand, tensile strength and elongation at break values of PLA/CNC films were lower compared to PLA films. Blends of thermoplastic starch with poly(lactic acid) (TPS/PLA) were coated with PLA or PLA/CNC films, and evaluated the mechanical and barrier to water vapour properties. The coating reduced by up to 88% the permeability to water vapour and increased stiffness regarding the blends. In conclusion, the presence of CNC in the matrix PLA influences the PLA crystallization kinetics, modifying the microscopic and macroscopic properties of these materials and allowing use as coating films in biodegradable polymeric matrices.

Keywords: cellulose nanocrystals, poly(lactic acid), crystallization kinetics, nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de ciclo global do carbono para polímeros de origem renovável e fóssil.	30
Figura 2 - Precursores do PLA	32
Figura 3 - Configurações <i>S</i> e <i>R</i> de enantiômeros do PLA, também conhecidas como <i>L</i> e <i>D</i> , pela nomenclatura relativa de Fischer	32
Figura 4 - Representação das estruturas químicas de: (a) amilose; (b) amilopectina.....	35
Figura 5 - Vários níveis de organização da fibra lignocelulósica	37
Figura 6 - Representação esquemática da celulose, com ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (linhas descontinuas). Celobiose representada entre colchetes.....	38
Figura 7 - Estrutura de uma xilana de gramínea monocotiledônea, uma hemicelulose típica	40
Figura 8 - (a) Representação esquemática de lignina contendo 20 anéis benzênicos. (b) Precursores primários da lignina.	41
Figura 9 - Representação esquemática das etapas para alcance dos objetivos propostos.	51
Figura 10 - Fotografias das matérias-primas originais de biomassas utilizadas neste trabalho: a) cana-de-açúcar; b) palha de espiga de milho.....	53
Figura 11 - Representação esquemática do procedimento para branqueamento da celulose a partir da matéria prima original.....	56
Figura 12 - Representação esquemática do isolamento dos nanocristais a partir das celulose branqueada.....	59
Figura 13 – Esquema ilustrativo da troca de meio dispersante para DMF	62
Figura 14 – Esquema para obtenção de nanocompósitos de PLA/NCC	63
Figura 15 – Desenho de molde utilizado na conformação dos filmes	63
Figura 16 – Esquema do sistema para medição de permeabilidade, com imagem de cápsula de difusão em destaque	67
Figura 17 – Equipamento utilizado no corte dos filmes para ensaio mecânico de tração	68
Figura 18 - Espectros de infravermelho para (a) BCA e (b) PEM, para celulose pura, lignina e amostras após processo de	

branqueamento conforme indicação inserida na Figura.....	73
Figura 19 – Curvas TG e curvas de DTG para (a) e (c) BCA e (b) e (d) PEM, para celulose pura, lignina e amostras após processo de branqueamento conforme indicação inserida na Figura.....	75
Figura 20 – Espectros de DRX para: (a) BCA e (b) PEM, para matéria-prima, tratados com $H_2O_2/NaOH$ e tratados com $Ca(ClO_2)/NaOH$, conforme indicado na figura	78
Figura 21 - Fotografias de suspensões de nanocristais de celulose dispersos em água, obtidos com H_2SO_4 60% (<i>m/m</i>), a 55 °C, durante 75 min de reação: (a) BCA e (b) PEM. Domínios birrefringentes observados sob polarizadores cruzados para as suspensões de nanocristais: (c) BCA e (d) PEM.	79
Figura 22 - Micrografias obtidas por TEM para: (a) BCA e (b) PEM de nanocristais de celulose dispersas em água.....	80
Figura 23 - Micrografias TEM de nanocristais de celulose de dispersas em DMF (a) BCA e (b) PEM	84
Figura 24 – Fotografias dos filmes de PLA (a) e nanocompósitos PLA/CNC 1% (b), PLA/CNC 3% (c), PLA/CNC 5% (d).	86
Figura 25 – Curvas de DSC para o PLA puro e nanocompósitos de PLA/NCC	87
Figura 26 - Isotermas de cristalização para o PLA puro e nanocompósitos de PLA/NCC com diferentes composições	88
Figura 27 - Gráficos de Avrami para o PLA puro e nanocompósitos de PLA/CNC com diferentes composições.....	89
Figura 28 - Micrografias ópticas sob luz polarizada obtidas durante a cristalização isotérmica do PLA e nanocompósitos PLA/NCC em diferentes intervalos de tempo.....	91
Figura 29 – Evolução do diâmetro de esferulitos em função do tempo. A taxa de crescimento representa a secção linear da curva antes dos esferulitos se tocarem	92
Figura 30 – Padrões de difração de raios-X para amostras de PLA e nanocompósitos PLA/NCC após cristalização isotérmica a 130 °C	93
Figura 31 – Gráfico mostrando o comportamento das permeabilidade ao vapor de água em filmes PLA ₂₅ em função do teor de NCC e filmes PLA ₁₃₀ com e sem nanocristais.....	95
Figura 32 – Curvas de tensão versus deformação de filmes predominantemente amorfos de PLA e dos nanocompósitos PLA/NCC 1%, 3% e 5%.....	99
Figura 33 – Permeabilidade ao vapor de água em laminados de blendas TPS/PLA com e sem revestimento de filmes	

PLA e nanocompósitos PLA/NCC com 1%, 3% e 5% (<i>m/m</i>) de NCC	101
Figura 34 – Curvas de tensão versus deformação percentual para os laminados de blendas TPS/PLA, TPS/PLA com revestimento de filmes de PLA, PLA/NCC com 1%, 3% e 5% de NCC	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de transição vítrea e temperaturas de fusão dos diferentes tipos de PLA e da blenda PLLA/PDLA.	33
Tabela 2 - Propriedades do PLA, código 3251D.....	54
Tabela 3 - Composição percentual em massa do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e da palha de espiga milho (PEM).	71
Tabela 4 - Percentual de celulose recuperada no processo de branqueamento.....	77
Tabela 5 - Potencial Zeta (mV) ao longo do tempo dos nanocristais de celulose	81
Tabela 6 - Rendimento obtido no isolamento dos nanocristais de celulose	82
Tabela 7 - Propriedades térmicas e grau de cristalinidade para o PLA e nanocompósitos PLA/NCC.....	86
Tabela 8 - Parâmetros de Avrami relativos a cinética de cristalização isotérmica do PLA e PLA/NCC	89
Tabela 9 - Grau de cristalinidade percentual relativos a cinética de cristalização isotérmica do PLA e PLA/NCC	93
Tabela 10 - Permeabilidade ao vapor de água em filmes predominantemente amorfos de PLA e nanocompósitos PLA/NCC e, filmes com alto grau de cristalinidade de PLA com e sem nanocristais	94
Tabela 11 - Propriedades mecânicas: módulo de Young (E), tensão na ruptura (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R), à temperatura ambiente, de PLA e nanocompósitos PLA/NCC com matriz de PLA predominantemente amorfo.....	97
Tabela 12 - Permeabilidade ao vapor de água (P_{VA}) em laminados de TPS/PLA com e sem revestimento de filmes PLA/NCC	100
Tabela 13 - Propriedades mecânicas: módulo de Young (E), tensão na ruptura (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R), à temperatura ambiente em laminados de blendas com e sem revestimento de filmes amorfos de PLA e nanocompósitos PLA/NCC com 1%, 3% e 5% (m/m) de NCC	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	– American Society for Testing and Materials
BCA	– Bagaço de cana-de-açúcar
DLS	– Espalhamento Dinâmico de Luz (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
DMF	– Dimetilformamida
DSC	– Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
E	– Módulo de Young ou de Tração
FTIR	– Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectrum</i>)
K	– Constante de Avrami correspondente à Taxa de Cristalização
m/m	– Massa por Massa
n	– Expoente de Avrami
NCC	– Nanocristal de Celulose
PEM	– Palha de Espiga de Milho
PEO	– Poli(óxido de etileno)
PET	– Poli(tereftalato de etileno)
PDLA	– Poli(<i>D</i> -ácido láctico)
PDLLA	– Poli(<i>rac</i> -ácido láctico)
PLA	– Poli(ácido láctico)
PLA/NCC	– Nanocompósito de Poli(ácido láctico) com Nanocristais de Celulose
PLLA	– Poli(<i>L</i> -ácido láctico)
PHB	– Poli- β -(hidroxibutirato)
PHBV	– Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PVAL	– Poli(álcool vinílico)
PS	– Poliestireno
P_{VA}	– Permeabilidade ao Vapor de Água
TAPPI	– Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TPS	– Amido Termoplástico (<i>Thermoplastic Starch</i>)
TPS/PLA	– Blenda de Amido Termoplástico com Poli(ácido láctico)
T_c	– Temperatura de Cristalização
TG	– Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
T_g	– Temperatura de Transição Vítrea

T_m	– Temperatura de Fusão
TEM	– Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>Transmission Electronic Microscopy</i>)
UR	– Umidade Relativa
XRD	– Difração de Raios – X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
X_t	– Fração Cristalizada em Relação ao Grau de Cristalinidade Final
X_c^t	– Grau de Cristalinidade da Amostra em um Tempo Específico
X_c^∞	– Grau de Cristalinidade Final da Amostra
v/v	– Volume por Volume
ΔH_c	– Variação Entalpia de Cristalização
ΔH_m	– Variação Entalpia de Fusão
ΔH_m^0	– Variação de Entalpia de Fusão para o PLA 100% Cristalino
ε	– Deformação (de tração)
ε_R	– Deformação na Ruptura
f_{PLA}	– Fração Mássica de PLA
σ	– Tensão (de tração)
σ_y	– Tensão de Escoamento
σ_R	– Tensão na Ruptura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS.....	27
1.1.1 Objetivo Geral	27
1.1.2 Objetivos Específicos.....	27
2. REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1 BIOPOLÍMEROS	29
2.1.1 Poli(ácido láctico)	31
2.1.2 Amido nativo e amido termoplástico - TPS	35
2.2 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS E PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO E HIDRÓLISE.....	36
2.3 PROCESSOS DE TROCA DO MEIO DISPERSANTE PARA OS NCC	42
2.4 NANOCOMPÓSITOS DE PLA/NCC	43
2.5 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO PLA	47
2.6 BLENDS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM PLA	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS, REAGENTES E SOLVENTES.....	53
3.2 BRANQUEAMENTO E HIDRÓLISE DAS FIBRAS CELULÓSICAS	54
3.2.1 Branqueamento das fibras das matérias-primas.....	55
3.2.2 Caracterização das matérias-primas e das fibras branqueadas.....	56
3.2.3 Isolamento dos nanocristais de celulose	58
3.2.4 Caracterização dos nanocristais de celulose	59
3.3 TROCA DO MEIO DISPERSIVO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE	61
3.4 NANOCOMPÓSITOS PLA/NCC	62
3.4.1 Obtenção de nanocompósitos PLA/NCC	62
3.4.2 Caracterização dos filmes de nanocompósitos PLA/NCC	64
3.4.3 Cinética de cristalização dos nanocompósitos PLA/NCC.	65
3.4.4 Permeabilidade ao vapor de água em filmes PLA/NCC....	66
3.4.5 Ensaio mecânico de tração para nanocompósitos PLA/NCC	68
3.5 BLENDS TPS/PLA REVESTIDAS COM FILMES	69
3.5.1 Blendas TPS/PLA revestidas com filmes PLA/NCC.....	69
3.5.2 Determinação da permeabilidade ao vapor d`água	70
3.5.3 Ensaio mecânico de tração para laminados	70

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1 BRANQUEAMENTO E HIDRÓLISE DAS FIBRAS CELULÓSICAS.....	71
4.1.1 Caracterização das matérias-primas.....	71
4.1.2 Avaliação do efeito de branqueamento	72
4.1.3 Isolamento dos nanocristais de celulose	79
4.2. TROCA DO MEIO DISPERSIVO DOS NCC.....	83
4.3. NANOCOMPÓSITOS PLA/NCC	85
4.3.1 Caracterização dos nanocompósitos PLA/NCC.....	85
4.3.2 Cinética de cristalização	88
4.3.3 Permeabilidade ao vapor d'água em filmes.....	94
4.3.4 Propriedades mecânicas dos filmes	96
4.4. BLENDS TPS/PLA REVESTIDAS COM FILMES PLA E PLA/NCC	99
4.4.1 Permeabilidade ao vapor d'água nos laminados.....	100
4.4.1 Propriedades mecânicas dos laminados	102
5. CONCLUSÕES	105
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	107
REFERÊNCIAS	109

1. INTRODUÇÃO

Polímeros à base de petróleo são amplamente utilizados em escala mundial por serem produzidos a baixo custo e por suas propriedades físicas, ópticas e mecânicas poderem ser alteradas até o ponto em que muitas delas possam ser vantajosas em relação as dos materiais tradicionais, além da inerente estabilidade química e da tecnologia consolidada de produção. Estes fatores associados ao próprio modelo de consumo adotado pelas sociedades modernas têm aumentado a demanda e impulsionado a produção mundial de polímeros. O descarte inadequado destes produtos, como consequência, têm levado ao acúmulo destes materiais no meio ambiente. Reciclagem seria uma maneira de diminuir impactos ambientais, entretanto, esta é limitada devido a diferentes fatores, tais como, custo do processo de coleta, substâncias aderidas, ou, entre outros contaminação. Além disso, vários processos de reciclagem envolvem o reprocessamento térmico que modificam as propriedades macro e microscópicas dos polímeros devido a redução da massa molar. Estes polímeros ao fim da vida útil são resíduos que possuem elevada resistência às intempéries, o que significa baixa degradabilidade em relação a um período de tempo necessário para recompor o meio ambiente. Preocupações ambientais como estas têm despertado o interesse no estudo de polímeros biodegradáveis e/ou provenientes de fontes renováveis, como uma das estratégias de minimizar impactos ambientais.

Dentro da classe dos polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis, destacam-se os poliésteres, tal como o poli(ácido láctico), (PLA) que devido as suas propriedades mecânicas e de barreira é um potencial substituto para polímeros termoplásticos rígidos, tais como, PET e PS. O poli(ácido láctico) tem sido utilizado em setores como o automobilístico, embalagens, revestimentos, suturas cirúrgicas, implantes, engenharia de tecidos e na liberação controlada de fármacos.

Por outro lado, partículas com dimensões nanométricas, tais como nanotubos de carbono, nanoargilas e nanocristais de celulose (NCC), têm sido utilizados como materiais de reforço e de barreira em matrizes poliméricas, formando nanocompósitos, o que pode ampliar a empregabilidade destes materiais como polímeros de engenharia. Nanocristais de celulose são de particular importância, considerando-se que a celulose é um dos recursos renováveis mais abundantes na natureza e um polímero biodegradável. Fontes de celulose incluem subprodutos agrícolas como bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e palha de espiga de milho (PEM), biorresíduos produzidos em grande quantidade

em países como o Brasil, apresentando grande potencial a ser explorado. Nanocristais de celulose são domínios cristalinos da celulose isolados a partir de fibras lignocelulósicas pré-tratadas, para remover a lignina e a hemicelulose por processos oxidativos clorados ou ambientalmente amigáveis (livres de cloro) e posteriormente submetidas a hidrólise ácida para isolar NCC. Entretanto, como os NCC são isolados em meio aquoso, a sua incorporação em polímero hidrófobo, tal como PLA, não é favorável. Diferentes estratégias têm sido utilizadas para obter dispersão de NCC em matrizes hidrofóbicas, por exemplo, a adição de agentes tensoativos, a modificação da superfície do NCC, enxerto no polímero e troca do meio aquoso dos nanocristais de celulose para outro meio dispersivo utilizando processo com várias etapas de centrifugação. Entretanto, a troca do meio dispersivo pode ser realizada através da manutenção da fase líquida de dispersão dos NCC, o que evita a aproximação das nanopartículas com a retirada do meio líquido e dificulta a aglomeração dos nanocristais, os quais possuem elevada área superficial específica. Processo este utilizado neste trabalho, o qual é simples, barato e inovador, podendo ser utilizado desde que haja considerável diferença entre as temperaturas de ebulição dos solventes, tornando eficiente a retirada da água por destilação fracionada.

A adição de nanopartículas pode alterar as características físico-químicas da matriz, que estão relacionados com as propriedades específicas associadas com estes materiais. A cinética de cristalização do polímero, por exemplo, pode ser modificada por adição de nanopartículas, que também influencia a morfologia cristalina, tamanho e distribuição dos cristais na matriz, que por sua vez tem influência direta nas propriedades mecânicas e de barreira. A análise do comportamento de cristalização permite compreender os princípios e fenômenos físico-químicos que influenciam neste comportamento, o que possibilita controlar propriedades de materiais a serem desenvolvidos. Ademais, o controle do processo de cristalização pode ser vantajoso em aplicações industriais.

Polímeros como o PLA, mesmo com custo de produção reduzido, ainda supera aquele dos polímeros commodities à base de petróleo. Este fator associado a inerente rigidez do PLA faz buscar alternativas para o uso deste polímero. Blendas de PLA com amido termoplástico (TPS) são produzidas visando obter propriedades diferenciadas, redução de custos, mas mantendo a biodegradabilidade. Porém, o amido termoplástico é higroscópico e apresenta propriedades mecânicas dependentes da umidade relativa do ambiente. Adições de PLA ao TPS torna este sistema menos higroscópico, entretanto, forma-se blenda

imiscível com redução da resistência mecânica em relação ao TPS. Alternativas para modificar propriedades mecânicas e de barreira de blendas pode ser através da aplicação de um revestimento superficial com um filme de polímero hidrofóbico, tal como o PLA ou nanocompósitos PLA/NCC, o que torna possível realizar aplicações tais como bioembalagens e membranas.

Nesse contexto, o presente trabalho tem a proposta de avaliar a eficiência dos processos de branqueamento de fibras lignocelulósicas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e da palha da espiga de milho; isolar os nanocristais de celulose por hidrólise ácida; promover a troca do meio dispersante dos NCC, mantê-los dispersos em solvente não aquoso evitando assim a aglomeração comum nos processos de secagem e redispersão em outro solvente. Obter nanocompósitos com matriz de PLA, avaliando a influência dos NCC sobre a cinética de cristalização do PLA, bem como avaliar as propriedades mecânicas e de barreira de blendas TPS/PLA e TPS/PLA//PLA/NCC.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Isolar nanocristais de celulose e incorporá-los em matriz de PLA, avaliando as propriedades micro e macroscópicas dos nanocompósitos e aplicar em blendas poliméricas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a eficiência dos métodos de branqueamento de fibras lignocelulósicas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e da palha da espiga de milho;
- ✓ Avaliar as características morfológicas e razão de aspecto dos NCC em meio aquoso e não-aquoso (dimetilformamida);
- ✓ Empregar processo de troca de meio dispersivo dos nanocristais de celulose e incorporá-los à matriz PLA
- ✓ Investigar a influência dos NCC sobre a cinética de cristalização do PLA;
- ✓ Avaliar as propriedades micro e macroscópicas dos filmes de PLA e nanocompósitos PLA/NCC;

- ✓ Determinar propriedades mecânicas e de barreira ao vapor d'água de filmes PLA e nanocompósitos PLA/NCC em blendas TPS/PLA.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo realiza-se revisão bibliográfica referente à biopolímeros, assim como das fibras lignocelulósicas, especialmente de subprodutos agrícolas, do seu processo de branqueamento e do isolamento dos nanocristais de celulose. Além disso, se aborda a possibilidade de formação de nanocompósitos entre estes biomateriais, a cinética de cristalização do PLA e o revestimento de blendas poliméricas com de matriz polimérica.

2.1 BIOPOLÍMEROS

Biopolímeros são materiais que estão associados à origem renovável ou a biodegradabilidade ou a ambos. A biodegradabilidade está relacionada ao grau de alterações nas características físicas, químicas e morfológicas dos biopolímeros quando expostos a sistemas biológicos (bactérias, fungos, algas ou enzimas), em condições específicas de umidade, temperatura e disponibilidade de oxigênio. Nestas condições ocorre o decréscimo da massa molar destes polímeros até sua degradação total com a liberação de produtos aeróbios, facilmente incorporados ao meio ambiente, tais como água e dióxido de carbono, ou produto anaeróbio, como o gás metano (EN 13432:2000; ASTM D 5488 – 94d). Esses processos podem ainda ser auxiliados por reações químicas abióticas tais como fotodegradação, oxidação e hidrólise (VROMAN; TIGHZERT, 2009). Polímeros biodegradáveis têm sido usados em diversas áreas, tais como na agricultura, na medicina/farmácia, em embalagens para alimentos e seu emprego é uma de muitas estratégias para minimizar o impacto ambiental ocasionado pelo acúmulo dos materiais convencionais resistentes à degradação. Matérias-primas renováveis são assim conhecidas por possuírem taxa de fixação de CO₂ igual a sua taxa de consumo (SATYANAYRANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009). A Figura 1 ilustra um esquema do ciclo do carbono para materiais de origem renovável e fóssil.

Conforme a sua origem e biodegradabilidade, os biopolímeros podem ter a seguinte classificação (SATYANAYRANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; AVEROUS, 2004; REDDY et al., 2013):

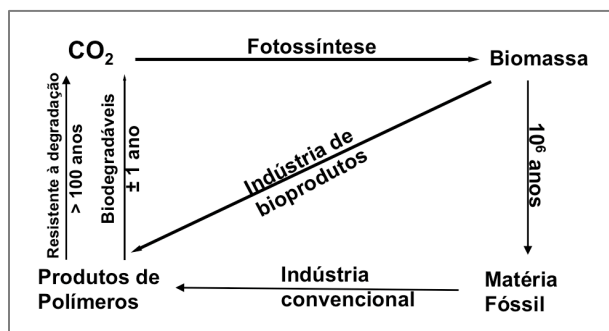
- Biopolímeros extraídos diretamente da biomassa: polissacarídeos (celulose, amidos, pectinas, quitina, quitosana, etc.) proteínas (colágeno, caseína, zeína, glúten, etc.) e lipídios (látex de poliisopreno) ou modificados da biomassa, como acetato de celulose.

- Biopolímeros extraídos de produtos de fermentação por micro-organismos, tal como o poli- β -(hidroxibutirato) – PHB, poli- β -(hidroxibutirato-*co*-valerato) – PHBV.
- Biopolímeros obtidos por síntese química convencional em que os monômeros são totalmente obtidos de fontes renováveis. Nesta categoria entram os biodegradáveis como o poli(ácido láctico) – PLA e os não biodegradáveis, como polietileno – PE, polipropileno – PP, poli(tereftalato de etileno) – PET e náilon, desenvolvidos recentemente a partir de recursos biológicos.
- Biopolímeros derivados de petróleo, mas biodegradáveis, tais como a policaprolactona – PCL, poliésteres-amida – PEA, poli(álcool vinílico) – PVAL.
- Biopolímeros a partir de fontes mistas, feitos a partir de combinações de monômeros de base renovável e petróleo, tais como poli(tereftalato de trimetileno) – PTT, obtido a partir do ácido tereftálico derivado do petróleo e 1,3-propanodiol derivado de fontes renováveis.

Entretanto, biopolímeros derivados de petróleo, mas biodegradáveis ou de fonte renovável, mas não biodegradáveis, não atendem ao conceito de sustentabilidade, pois esta é definida como o desenvolvimento que satisfaz as necessidades do tempo presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras satisfazerem as suas próprias necessidades (AVÉROUS, 2004).

Neste trabalho serão utilizados biopolímeros que pertencem a categoria dos renováveis e biodegradáveis.

Figura 1: Esquema de ciclo global do carbono para polímeros de origem renovável e fóssil.



Fonte: adaptado de Satyanayrana, Arizaga e Wypych (2009).

2.1.1 Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) - PLA é um poliéster termoplástico linear, biodegradável, que pode ser sintetizado por policondensação do ácido láctico ou por polimerização com abertura de anel de lactídeos, resultando em polímero de baixa ou alta massa molar, respectivamente (HENTON et al., 2005; GUPTA; KUMAR, 2007).

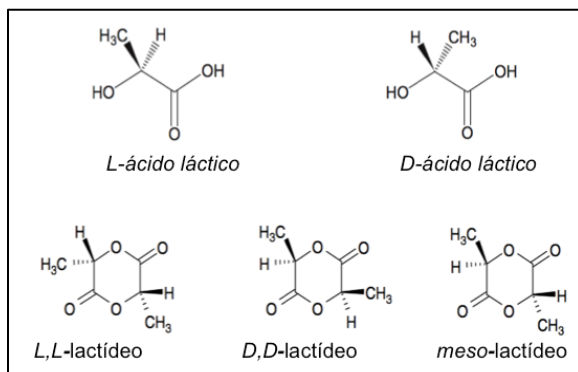
O PLA é conhecido desde 1845, mas não comercializado até 1990. Devido ao alto custo de produção e baixa massa molar o foco inicial do PLA comercial foi como material de embalagens, como filmes de alto valor e para revestimento em papéis. Posteriormente, utilizado em aplicações médicas bioabsorvíveis tais como suturas cirúrgicas, implantes, além de polímeros para liberação controlada de fármacos e engenharia de tecidos (AURAS; HARTE; SELKE, 2004; BABU; O'CONNOR; SEERAN, 2013). A produção do PLA com alta massa molar e menor custo tornou-o potencial substituto para polímeros convencionais tais como PET e PS, permitindo o uso em artefatos que exigem maior resistência mecânica em setores como o automobilístico, embalagens, dispositivos médicos de fixação de fraturas, suportes, entre outros (GUPTA; KUMAR, 2007; BABU; O'CONNOR; SEERAN, 2013).

O ácido láctico (α -ácido 2-hidroxiopropanóico) precursor do PLA, pode ser obtido de fontes renováveis, através de processos fermentativos ou por síntese química. Dos enantiômeros possíveis *L*-ácido láctico e *D*-ácido láctico (Figura 2), ambos podem ser obtidos por fermentação microbiana, entretanto, a maioria dos processos bacterianos resultam em *L*-ácido láctico. Selecionando um determinado tipo de micro-organismo e controlando impurezas, pode-se obter ácido láctico com grande pureza enantiomérica. Todavia, por processo químico obtém-se mistura racêmica de enantiômeros *D* e *L* (AURAS; HARTE; SELKE, 2004; HENTON et al., 2005; GUPTA; KUMAR, 2007).

Os lactídeos são dímeros cíclicos do ácido láctico (Figura 2), preparados por pirólise de oligômeros do PLA em condições específicas de temperatura, pressão e presença de catalisador, ocorrendo em três tipos de estereoisômeros: *L,L*-lactídeo, *D,D*-lactídeo e *meso*-lactídeo (AURAS; HARTE; SELKE, 2004; HENTON et al., 2005).

Impurezas como água, ácido láctico e oligômeros resultam no processo de ciclização, exigindo purificação dos lactídeos, além do uso de catalisador/iniciador estereoespecífico, para a produção de PLA com baixo índice de racemização (< 1%) e alta massa molar (HENTON et al., 2005; GUPTA; KUMAR, 2007).

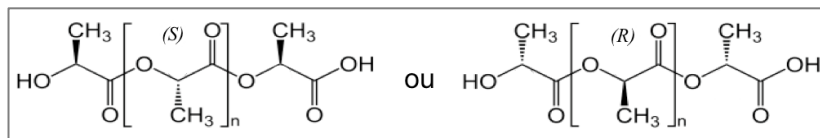
Figura 2 - Precursores do PLA



Fonte: adaptado de Auras, Harte e Selke (2004).

Tendo dois e três arranjos ópticos para ácido láctico e lactídeos, respectivamente, pode-se ter vários estereoisômeros para o PLA. Os mais simples são aqueles onde as unidades de repetição são da mesma quiralidade, como no poli(*L*-ácido láctico) (PLLA) ou no seu enantiômero oposto, o poli(*D*-ácido láctico) (PDLA), ambos isotáticos (Figura 3).

Figura 3 - Configurações *S* e *R* de enantiômeros do PLA, também conhecidas como *L* e *D*, pela nomenclatura relativa de Fischer



Fonte: adaptado de Auras, Harte e Selke (2004).

Com unidades de repetição *L*-lactil e *D*-lactil podem haver vários tipos de copolímeros. Combinações em geral de *D*-lactídeos e *L*-lactídeos ou *D*-ácido láctico e *L*-ácido láctico resultam em copolímeros ópticos aleatórios. Porém, em misturas equimolares de *D*-lactídeos e *L*-lactídeos produz-se poli(*rac*-ácido láctico) PDLA, aleatório, mas com catalisador racêmico são produzidos estereoblocos complexos

PLLA/PDLA. A partir de *meso*-lactídeos produz-se, normalmente, copolímeros aleatórios (atáticos), entretanto, com catalisador quirais são produzidos copolímeros estereorregulares, sindiotáticos e com catalisador racêmico, copolímeros disindiotáticos. Com misturas de polímeros PLLA e PDLA produz-se blendas estereocomplexas PLLA/PDLA, aleatórias. Conforme Tabela 1, os diferentes tipos de PLA podem ser essencialmente amorfos ou, semicristalinos conforme sua história térmica. As temperaturas de transição vítrea, T_g e de fusão, T_m são afetadas pela composição enantiomérica, além dos outros fatores estruturais do PLA e da massa molar (URAYAMA et al., 2003; AURAS et al., 2003; TSUJI et al., 2005).

Kopinke et al. (1996) propôs que acima de 200 °C o PLA pode degradar-se com o deslocamento intramolecular e intermolecular de ésteres, cis-eliminação, reações radicalares e não radicalares combinadas resultando na formação de monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetaldeído e metil-cetona. Entretanto, degradação efetiva ocorre acima de 250 °C, com taxa máxima de degradação em 360 °C, onde pode ocorrer a homólise do polímero na cadeia principal com aumento de formação de acetaldeído.

Tabela 1 - Dados de transição vítrea e temperaturas de fusão dos diferentes tipos de PLA e da blenda PLLA/PDLA.

Tipo de PLA	Descrição	T_g (°C)	T_m (°C)
PLLA ou PDLA isotáticos	<i>LLL</i> ou <i>DDD</i>	55–65	170–190
Copolímero óptico aleatório	<i>D</i> ou <i>meso</i> em <i>L</i>	45–65	130–170
PDLLA atático	sem estereocontrole	53	amorfo
PLLA/PDLA estereoblocos	<i>LLLLDDDD</i>		205
Poli(<i>meso</i> -LA) sindiotático	<i>DLDDLDDL</i>	40	152
Poli(<i>meso</i> -LA) disindiotático	<i>LLDDLDD</i>	40	amorfo
Poli(<i>meso</i> -LA) atático	sem estereocontrole	46	amorfo
PLLA/PDLA estereocomplexos	<i>LLL</i> com <i>DDD</i>	65–72	220–230

Fonte: adaptado de Henton et al. (2005).

Dentre os diferentes tipos de PLA comerciais, os mais comuns são copolímeros ópticos de *L*-lactídeos com pequenas quantidades *D*-lactídeo e *meso*-lactídeo, feitos por meio de polimerização por abertura de anel, portanto, de alta massa molar. Por outro lado, copolímeros

ópticos aleatórios também tem sido obtidos, em solução, por reação de condensação de ácido *L*-lático com pequenas quantidades de ácido *D*-lático (HENTON et al., 2005).

O PLLA dependendo das condições de preparação pode cristalizar em uma das três formas: α (ortorrômbica), β (ortorrômbica) e γ (pseudo-ortorrômbica). A estrutura- α é mais estável que a estrutura- β , com temperaturas de fusão de 185 °C e 175 °C, respectivamente (HOOGSTEEN et al., 1990).

Nos copolímeros ópticos aleatórios o percentual de estereoisômeros (pureza enantiomérica) tem influência direta no processo de cristalização do PLA. Os co-monômeros ópticos introduzem dobras na conformação do PLA e defeitos no arranjo do cristal, o que resulta em redução do ponto de fusão, no grau alcançável de cristalinidade e na taxa de cristalização. Quando a pureza enantiomérica diminui para determinado percentual (abaixo de 78%) não há cristalização e o polímero é amorfo. No caso de poli(meso-ácido lático) sindiotático a pureza enantiomérica refere-se a fração estereorregular de sequências *DLDLDL* (HENTON et al., 2005).

Por possuir T_g acima da temperatura ambiente, os diferentes tipos de PLA têm mobilidade reduzida, sendo rígidos em condições normais. As propriedades mecânicas, a depender da composição enantiomérica, além dos outros fatores estruturais, cristalinidade e massa molar, podem ser comparáveis a alguns dos polímeros convencionais (PETERSSON; KVIEN; OKSMAN, 2007; BABU; O'CONNOR; SEERAM, 2013). Nesse sentido, os diversos tipos de PLA podem apresentar módulos de Young na mesma faixa de valores do poliestireno (PS) e poli(tereftalato de etileno) (PET) (AURAS et al., 2003), módulos de Young e flexão superiores ao do polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP). Entretanto, PLA possui resistência ao impacto e deformação na ruptura inferiores ao PP e PEAD (AURAS; HARTE; SELKE, 2006).

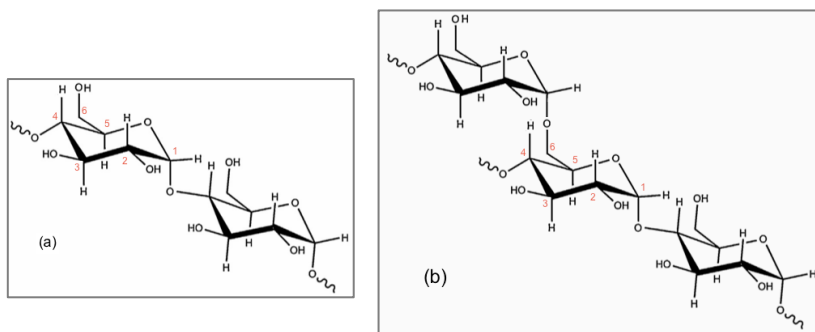
O PLA dependendo da pureza enantiomérica, morfologia e cristalinidade têm propriedades de barreira comparáveis a alguns polímeros convencionais. Copolímeros amorfos de PLA com pureza enantiomérica de 98% (isômero *L*) apresentam coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água cerca de 10 vezes maiores que o PS, e PET. Entretanto, a taxa de transmissão de vapor de água diminui com a elevação da cristalinidade dos filmes. Para gases como o dióxido de carbono os coeficientes de permeabilidade de filmes de PLA são cerca de 10 vezes maiores que o PET, mas 10 vezes menores que o PS. As propriedades de barreira do PLA a solventes, tais como acetato de etila são semelhantes ao PET (AURAS et al. 2003).

2.1.2 Amido nativo e amido termoplástico - TPS

O amido nativo é um biopolímero com potencial para a produção de materiais termoplásticos biodegradáveis devido ao baixo custo, alta disponibilidade e renovável (TEIXEIRA, 2007). O amido é armazenado em vegetais na forma de grânulos, constituído basicamente (98 – 99%) por dois tipos de polissacarídeos, a amilose e a amilopectina.

A amilose (Figura 4 a) é constituída basicamente por unidades de *D*-anidroglicopirranose ($C_6H_{10}O_5$) em posição de translação umas em relação das outras, unidas entre si por ligações α -1,4-glicosídicas. A estrutura linear da amilose, associado a sua massa molar da ordem de 10^5 a 10^6 g mol⁻¹ conferem propriedades similares àquelas de polímeros convencionais. A amilopectina constituída por unidades *D*-anidroglicopirranose difere da amilose por apresentar ramificações (5 a 6%) por meio de ligações α -1,6-glicosídicas (Figura 4 b) com massa molar de até 10^9 g mol⁻¹ (AVÉROUS, 2004).

Figura 4 - Representação das estruturas químicas de: (a) amilose; (b) amilopectina



Fonte: adaptado de Avérous (2004)

As variações de tamanho e forma dos grânulos, assim como composição são dependentes da origem botânica do amido. O amido de mandioca contém 14 a 18% de amilose e grânulos com forma esférica, com diâmetros que variam de 5 a 30 μ m (GUINESI et al., 2006; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

A organização e cristalinidade do amido se devem basicamente a amilopectina, constituinte de cerca de 80% do grânulo. A presença de grupos hidroxila confere natureza hidrofílica ao amido. Porém a insolubilidade do grânulo em água fria se dá devido a configuração planar da amilopectina, o que permite um empacotamento regular envolvendo muitas ligações de hidrogênio (PENG et al., 2007).

O amido granular na presença de um plastificante, como por exemplo água, glicerol ou sorbitol, sob condições específicas de temperatura (90 - 180°C) e cisalhamento, tem destruída a estrutura granular, cujas cadeias de amilose e amilopectina passam a formar uma fase contínua, fluida, com características termoplásticas, material este denotado como amido termoplástico (TPS). Durante o resfriamento ou quando o amido termoplástico é armazenado, ocorre recristalização da amilose amorfa e posterior recristalização da amilopectina (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2004).

As características do TPS estão relacionadas com a morfologia, massa molar, razão amilose/amilopectina, grau de cristalinidade, além do tipo e teor de plastificante. O tipo de plastificante e o percentual utilizado são os fatores determinantes nas características físico-químicas do TPS, pois reduzem as interações intermoleculares das ligação de hidrogênio, modificando a temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea e módulo elástico (ESCAMILLA et al., 2011). Para um determinado plastificante há um limiar para mudar uma determinada característica de um dado TPS, como exemplo, com 30% de glicerol este TPS passa de um estado elástico para uma matriz plastificada (RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2004). O TPS sendo permeável ao vapor de água e higroscópico, a água atua como segundo plastificante o que reduz consideravelmente o módulo de Young, tensão na ruptura e deformação na ruptura, sendo fatores limitantes na sua aplicação em filmes e plásticos expandidos (AVÉROUS, 2004; MALI et al., 2006).

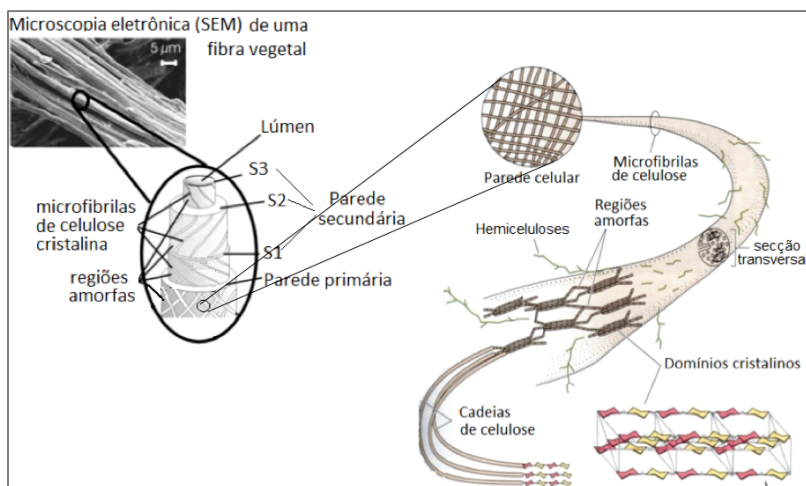
2.2 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS E PROCESSOS DE BRANQUEAMENTO E HIDRÓLISE

Matérias-primas lignocelulósicas encontradas em subprodutos agrícolas como no bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e na palha de espiga de milho (PEM) são biorresíduos produzidos em grande quantidade, apresentando grande potencial a ser explorado. O BCA é constituído por 42 a 46% de celulose, 21 a 28% de lignina e 27 a 29%

de hemiceluloses (TEIXEIRA et al., 2011; VALLEJOS et al., 2015; ROCHA et al., 2015). Por outro lado, a PEM é constituída por 45 a 52% de celulose, 11 a 15% de lignina e 23 a 33% de hemicelulose (DERMIBAS, 2003; CHUNDAWAT et al., 2007; FU et al. 2015). Quantidades menores de outros polissacarídeos, compostos de parede celular e minerais também podem constituir estas matérias-primas.

Materiais lignocelulósicos são organizados em fibras (Figura 5), estruturas complexas em que a relação comprimento/diâmetro (razão de aspecto) geralmente é maior que 100, formadas por um conjunto de paredes, cada uma tendo uma fase fibrilar de estruturas longas, cilíndricas e finas denominadas microfibrilas, constituídas por moléculas de celulose alinhadas paralelamente entre si na direção longitudinal da fibra.

Figura 5 - Vários níveis de organização da fibra lignocelulósica



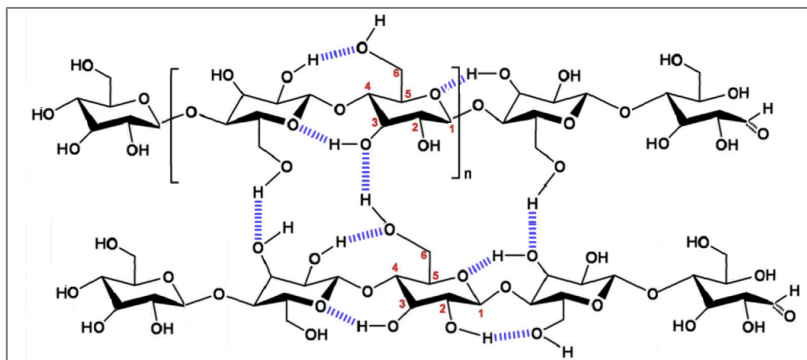
Fonte: adaptado de Silva et al. (2009) e John e Tomas (2008).

Na parede externa, as microfibrilas organizam-se em redes dando mais flexibilidade à estrutura. Na parede secundária, subdividida em três subcamadas (S_1 , S_2 , S_3), as microfibrilas se apresentam orientadas numa determinada direção, conferindo maior rigidez à parede celular. A outra

fase das fibras é matricial e altamente hidratada, de composição variável, constituída de hemiceluloses, pectinas, glicoproteínas, ligninas, além de outros componentes em menor escala. Na superfície das microfibrilas as cadeias de celulose ligam-se às moléculas de hemiceluloses e estas à lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).

A celulose é constituída por unidades *D*-anidroglicopirranose ($C_6H_{10}O_5$), unidas entre si por ligações β -1,4-glicosídicas, com rotação de 180° , umas em relação às outras, resultando unidades de repetição de celobiose (Figura 6, entre colchetes) e formado um homopolímero de alta massa molar ($3,2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$). Cadeias de celulose de menor massa molar podem ocorrer, principalmente, em paredes primárias das fibras (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Na celulose as hidroxilas estão em posição equatorial em relação ao anel piranosídico. Ligações de hidrogênio intramoleculares ocorrem entre o hidrogênio do grupo OH ligado ao carbono 3 e o oxigênio do anel da unidade *D*-anidroglicopirranose adjacente e, entre as hidroxilas nos carbonos 2 e 6 de unidades adjacentes de *D*-anidroglicopirranose. Ligações de hidrogênio intermoleculares formam-se entre hidroxilas nos carbonos 3 e 6 de unidades *D*-anidroglicose de cadeias adjacentes (LIN; DUFRESNE, 2014).

Figura 6 - Representação esquemática da celulose, com ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (linhas descontinúas). Celobiose representada entre colchetes



Fonte: adaptado de Lin e Dufresne (2014).

Na natureza, as cadeias de celulose, sintetizadas na forma de moléculas individuais, reúnem-se em conjuntos de cadeias com cerca de 36 moléculas, formando unidades maiores conhecidas como fibrilas elementares (protofibrilas), que unem-se em unidades maiores, as microfibrilas. Nas microfibrilas pode-se distinguir regiões altamente ordenadas, domínios cristalinos, interligados por regiões amorfas em que as moléculas de celulose não têm orientação regular. A proporção entre as regiões cristalina e amorfa está relacionada com o índice de cristalinidade da celulose (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

As regiões desordenadas das cadeias celulósicas contribuem para a plasticidade do material, enquanto que as regiões ordenadas contribuem para a rigidez do material (LIN; DUFRESNE, 2014).

Esta forma de organização da celulose confere insolubilidade em água e em um grande número de outros solventes, além de baixa reatividade a agentes oxidantes e estabilidade térmica. Por outro lado, as ligações éter e acetal são atacadas por ácidos e bases fortes, sendo mais susceptíveis à hidrólise ácida (JOHN; TOMAS, 2008).

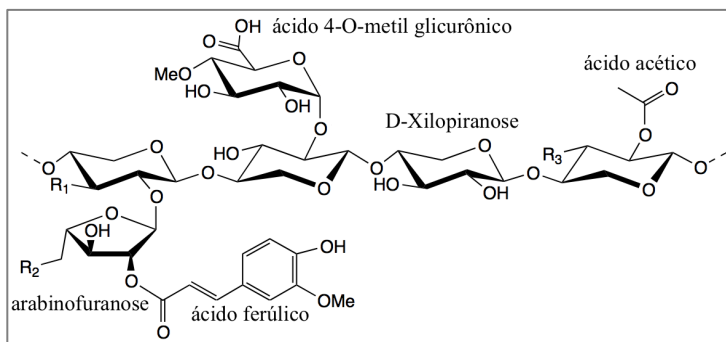
A celulose pode ocorrer em seis polímeros, ou seja, I, II, III₁, III₂, IV₁ e IV₂, parcialmente interconversíveis, cada um tendo seu conjunto de parâmetros de rede característicos de célula unitária, sendo o tipo I denominada de celulose nativa. Segundo Habibi, Lucia e Rojas (2010) a celulose nativa poderia ter dois sub-alomorfos, uma estrutura I_α, triclínica e outra mais estável, I_β, monoclinica, com parâmetros de rede $a = 7,784 \text{ \AA}$, $b = 8,201 \text{ \AA}$, $c = 10,38 \text{ \AA}$, $\gamma = 96,5^\circ$, entretanto, segundo o autor, estudos recentes demonstram que as estrutura I_α estaria na superfície da celulose, como distorção da rede I_β.

Hemiceluloses são polímeros heterogêneos de pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose) e açúcares ácidos; amorfas, de baixa massa molar, com grau de polimerização entre 80 e 200, hidrofílicas, formam o elo de ligação entre a celulose hidrofílica e as ligninas hidrofóbicas. Ao contrário da celulose, as hemiceluloses não são quimicamente homogêneas e são denotadas pelos monossacarídeos da cadeia principal, por exemplo, xilanas, glicomananas, arabinoxilanas, galactoglicomananas, etc. As hemiceluloses mais prevalentes são as xilanas (Figura 7), onde as unidades α -D-xilopiranosose unem-se por ligações β -1,4 glicosídicas e ramificam-se com arabinose, ácidos glicurônico ou 4-O-metil-glicurônico, acético, ferúlico ou *p*-cumárico. A frequência e a composição dos grupos laterais dependem da fonte da xilana. Heteroxilanas ocorrem quando têm substituídas algumas

unidades de α -D-xilopirranose por outro monossacarídeo, tal como a arabinose (SAHA, 2003).

A denominação inicial de hemicelulose foi dada aos polissacarídeos que podem ser extraídos de plantas por solução aquosa alcalina. Entretanto, as xilanas podem ser completamente extraídas em ambiente alcalino ou ácido, enquanto que as glicomananas dificilmente são extraídas em ambiente ácido e necessitam de um ambiente alcalino mais forte do que aquele das xilanas para serem extraídas (FENGEL; WEGENER, 1989).

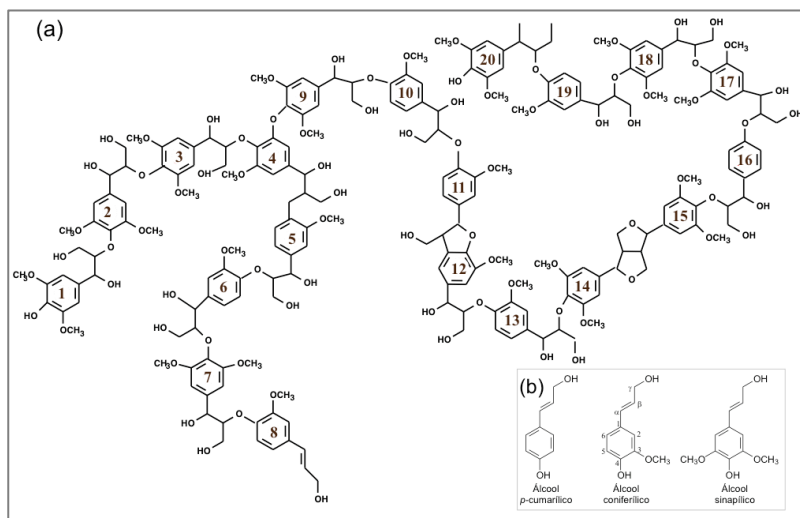
Figura 7 - Estrutura de uma xilana de gramínea monocotiledônea, uma hemicelulose típica



Fonte: adaptado de Shallon e Shohan (2003).

As ligninas são macromoléculas derivadas de três diferentes álcoois: p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, os quais variam em composição de uma espécie para outra (Figura 8). Existem três principais grupos de ligninas: de coníferas (gimnospermas), de folhosas (angiospermas) e de gramíneas (BURANOV et al., 2008). As ligninas funcionam como impermeabilizante em plantas, fornecem resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo dificultando a degradação da celulose, além de auxiliarem como suporte estrutural. A solubilidade da lignina em ambiente ácido ou alcalino varia conforme a origem da lignina, entretanto para dissolver as ligninas usualmente se utilizam meios oxidantes (BURANOV et al., 2008; FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 8 - (a) Representação esquemática de lignina contendo 20 anéis benzênicos. (b) Precursores primários da lignina.



Fonte: adaptado de Fengel e Wegener (1989).

Para isolar a celulose a partir de materiais lignocelulósicos é necessário a remoção dos componentes não celulósicos da fibra (hemicelulose, lignina, etc.), processo denominado de branqueamento. Diferentes tratamentos têm sido utilizados no branqueamento das fibras vegetais, tais como utilização de álcalis, seguido por oxidantes a base de compostos clorados em meio alcalino (LEE, 2004; CHUNG; DAY, 2009; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). Estudos têm sido realizados utilizando oxidantes, como peróxido de hidrogênio, que geram baixos níveis de resíduos, reduzindo desta forma o impacto ambiental associado a estes processos (TEIXEIRA et al., 2011; SUN et al., 2004). Outros processos são efetuados sem a etapa de tratamento alcalino, utilizando sistemas como: ácidos nítrico/acético (SUN et al., 2004), ácido peracético (ZHAO; WANG; LIU, 2008) e misturas de peróxido de hidrogênio com sulfato de manganês II e óxido de zinco ou sulfato de manganês II e dióxido de titânio (RAMADOSS, G.; MUTHUKUMAR, K., 2015). Além dos tipos de reagentes, é de fundamental importância o controle das variáveis no processo de

branqueamento, tais como temperatura, tempo de reação, concentração de reagentes e relação massa de fibra/volume de solução de reagentes.

Após o branqueamento, a celulose isolada pode ser submetida a tratamento mecânico, químico ou enzimático para obtenção de materiais específicos como celulose microcristalina, celulose microfibrilada ou nanocristais de celulose (NCC). Através de hidrólise ácida é possível isolar os domínios cristalinos dos amorfos nas microfibrilas que compõem as fibras de celulose, pois as regiões amorfas são preferencialmente hidrolisadas, devido a diferenças na cinética de hidrólise entre os domínios. As nanopartículas geradas, devido às características dimensionais, são denotados como nanocristais de celulose (NCC). Ademais, essas nanopartículas possuem elevada área superficial, densidade estimada em $1,6 \text{ g cm}^{-3}$, morfologia característica, resistência mecânica e possibilidade de serem quimicamente modificadas que as tornam atrativas para formar nanocompósitos com matrizes poliméricas, de modo a alterar suas características físico-químicas (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

Para nanocristais de celulose a razão de aspecto está associada à fonte de celulose. Diferentes precursores (algodão, polpa de madeira, rami, etc.) produzem diferentes tamanhos de nanocristais sob condições experimentais semelhantes. Entretanto a razão de aspecto de nanocristais de celulose para uma determinada matéria-prima também é afetada pelas variáveis envolvidas no processo de isolamento dos NCC, tais como, temperatura, tempo de reação, concentração dos reagentes e razão reagente/matéria-prima (DONG; REVOL; GRAY, 1998)

Habibi, Lucia e Rojas, (2010) e Moon et al. (2001) reportam que nanocristais de celulose de fontes vegetais podem apresentar forma acicular e razão comprimento/diâmetro de 10 a 30, tendo comprimentos de 35 a 500 nm e diâmetros de 3 a 20 nm, em função da matéria-prima e do tratamento utilizado para isolar os NCC.

2.3 PROCESSOS DE TROCA DO MEIO DISPERSANTE PARA OS NCC

Os nanocristais de celulose devido à sua superfície hidrofílica podem ser dispersos homogeneamente em polímeros solúveis em meio aquoso, mas restringem sua utilização em matrizes de polímeros hidrofóbicos, tal como o PLA, devido às dificuldades de dispersão nestes sistemas. Estudos tem sido direcionados para desenvolver estratégias de adequada dispersão dos nanocristais de celulose em

matrizes hidrofóbicas, tais como, a liofilização e dispersão dos NCC no polímero fundido (KAMAL; KHOSHKAVA, 2015), a liofilização e redispersão em solvente não aquoso (VIET; BECK-CANDANEDO; GRAY, 2007). Outras estratégias envolvem a adição de surfactantes ao meio dispersante dos nanocristais (PETERSSON; KVIEN; OKSMAN, 2007; KABOORANI; RIEDL, 2015) ou a funcionalização da superfície dos NCC (FORTUNATI et al., 2012), ambos seguidos de liofilização e redispersão em solvente não aquoso. Em outra estratégia se utiliza um polímero mediador que permite simultaneamente as interações entre nanocristais e a matriz polimérica (BONDESON; OKSMAN, dec. 2007). Estas estratégias têm se mostrado promissoras como técnicas que permitem a dispersão de NCC em polímeros hidrofóbicos, sendo necessária a avaliação das condições de processo em relação ao material polimérico que será utilizado como matriz.

Outra estratégia que também tem sido utilizada é a troca do meio dispersivo. Yu et al. (2012) isolaram NCC em meio aquoso com troca subsequente de água para acetona e acetona para clorofórmio seguida por sucessivas etapas de centrifugação e posterior incorporação em matriz de poli(3-hidroxiubutirato-co-3-hidroxi valerato). Pracella, Haque e Puglia (2014) utilizaram metodologia análoga na troca de solvente da suspensão de NCC e posteriormente incorporaram em poli(ácido láctico).

A eficiência do processo de dispersão em solventes não aquosos e posterior incorporação em matrizes poliméricas hidrofóbicas depende de características da matéria-prima, do processo de isolamento dos NCC, além das características do solvente utilizado e da matriz polimérica empregada para produzir o nanocompósito.

2.4 NANOCOMPÓSITOS DE PLA/NCC

Compósitos são exemplos clássicos de materiais estruturais usados em diversos campos de aplicação devido as suas características mecânicas e químicas. Estes materiais são constituídos por pelo menos duas fases com interfaces bem definidas. Uma das fases é contínua, denominada matriz e, outra dispersa, cujas dimensões podem variar de escala micrométrica à macrométrica. Nanocompósitos representam materiais em que a fase dispersa tem pelo menos uma dimensão menor que 100 nanômetros (OKSMAN et al., 2006). Nanopartículas como nanotubos de carbono, nanoargilas e nanocristais de celulose são exemplos de fase dispersa utilizadas na produção de nanocompósitos

com matrizes poliméricas. Dentre estas nanopartículas, os nanocristais de celulose (NCC) ganham destaque devido a serem biodegradáveis e obtidos a partir de fontes renováveis.

Nanopartículas possuem elevada área superficial específica se comparado com partículas microscópicas ou macroscópicas. Mesmo quando incorporadas em pequenos teores, desde que uniformemente dispersas, admitem extensa interação interfacial matriz/nanopartículas, o que altera a mobilidade molecular, o comportamento de relaxação das macromoléculas da matriz do polímero e consequentemente afeta propriedades térmicas e mecânicas (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Estudos de Chen et al. (2012) com nanocompósitos de polímeros solúveis em água, tais como TPS e PVAL com teores de 1% e 2% de NCC (*m/m*) indicaram significativo aumento no módulo de Young em 19% e 33 % para o TPS e 38% e 49% para o PVAL, respectivamente, em relação aqueles dos polímeros sem NCC. Nanocompósitos com polímeros hidrofóbicos de PLA/NCC em proporções 99/1 e 97/3, obtidos através de extrusão, por Fortunati et al. (2014) mostraram aumentos nos módulos de Young em 21% e 55%, redução nas tensões na ruptura em 43% e 34%, respectivamente, em relação ao PLA sem NCC. Os nanocompósitos apresentaram também aumento nas temperaturas de transição vítrea sem modificação do grau de cristalinidade, que variou entre 5,1% e 6,6%.

Outros estudos indicam que com a adição de teores mais elevados de nanocristais de celulose a polímeros solúveis em água foi possível alcançar efeitos mais expressivos em termos de propriedades mecânicas nas matrizes poliméricas. Lu, Weng e Cao (2005) adicionando até 30% de NCC ao TPS, constataram aumentos de 736% no módulo de Young e de 212% na tensão na ruptura, em relação ao TPS sem NCC. Enquanto que Wang, Cao e Zhang (2006) acrescentando até 30% de NCC à proteína de soja verificaram aumentos de 200% e 40% no módulo de Young e tensão na ruptura, respectivamente, em relação à matriz sem NCC. Camarero-Spinoza (2015) estudaram nanocompósitos de matriz hidrofóbica (PLA), com até 17% de NCC liofilizados e dispersados em dimetilformamida (DMF) e relatam aumento nas temperaturas de transição vítrea, acréscimos nos módulos de até 40%, tensão na ruptura variável e, redução na deformação na ruptura, correlacionados com presença e aumento dos teores de NCC.

Entretanto, as propriedades mecânicas de nanocompósitos podem ser afetadas por diferentes fatores, tais como, características intrínsecas das nanopartículas (forma, rigidez, relação de aspecto), fatores

referentes à matriz polimérica (morfologia e grau de cristalinidade), além das interações interfaciais matriz-nanopartículas, teor e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica. Ademais, a incorporação de nanopartículas pode promover mudanças no mecanismo de cristalização alterando a taxa de cristalização e influenciando as dimensões de crescimento do cristal e o grau de cristalinidade em matrizes poliméricas. Samir et al. (2005) estudando nanocompósitos de poli(etileno óxido) (PEO) com até 13% de NCC constataram aumento na tensão na ruptura e aumento no módulo de Young em 140%, porém com significativa redução na deformação na ruptura. Os autores atribuíram os aumentos nos valores dos módulos de Young e da tensão na ruptura à formação de redes de percolação entre nanocristais e às diferenças entre os diâmetros dos esferulitos, devido a mudanças nas taxas de cristalização. Os diâmetros dos esferulitos de PEO com 13% NCC foram menores em até 20 vezes que os diâmetros dos esferulitos do PEO puro.

Em acordo com outros estudos em nanocompósitos de matriz hidrofóbica, Yu et al. (2012) observaram diminuição no grau de cristalinidade em PHBV/NCC, com o aumento no teor de NCC e atribuíram esse comportamento às fortes interações por ligações intermoleculares de hidrogênio associados com a dispersão do NCC na matriz PHBV. Estes autores também relatam que o módulo de Young e tensão na ruptura aumentaram cerca de 4 e 2,5 vezes, respectivamente, enquanto que a deformação na ruptura reduziu para 1/3, quando da adição de até 20% de NCC, em relação ao PHBV sem NCC.

Estudos com nanocompósitos realizados por Lee et al. (2013), com PLA e NCC liofilizados e dispersos em clorofórmio, nos teores de 0,1 e 0,5% (*m/m*), apresentaram aumentos nos módulos de Young em 3,5% e 10%, aumentos na tensão na ruptura em 2% e 13% e redução na deformação na ruptura em 7%, respectivamente, em relação a matriz de PLA. Variações significativas foram observadas nos graus de cristalinidade de 17% no PLA, para 23% no PLA/NCC 0,1 e para 25% no PLA/NCC 0,5.

Em outro estudo de PLA/NCC em proporções 100/0, 99/1, 97/3 e 95/5, dispersos em clorofórmio, Martinez-Sans et al. (2013), observaram graus de cristalinidade de 9%, 16%, 12% e 8%, respectivamente, e aumentos nos módulos em 4%, 7% e 0,4% em relação ao PLA. Pracella et al. (2014) trabalhando com o mesmo nanocompósito e as mesmas proporções de NCC observaram aumento nos módulos de Young, ligeira redução na deformação na ruptura e tensão na ruptura, ao mesmo tempo

em que reduziram os graus de cristalinidade com a presença e aumento dos teores de NCC, respectivamente.

Petersson, Kvien e Oksman (2007) investigaram a influência da distribuição de NCC (5% *m/m*) em matrizes PLA sobre as propriedades mecânicas e a cristalinidade dos nanocompósitos. Para tanto, utilizaram NCC com ou sem surfactantes em meio aquoso e *tert*-butanol. Para incorporar ao PLA, as suspensões de NCC foram liofilizadas, eliminando a água e posteriormente redispersos em clorofórmio junto com PLA. Os nanocompósitos em que os NCC provinham das suspensões de *tert*-butanol ou aquosas sem surfactante aumentaram os valores dos módulos de Young em relação à matriz do PLA. O uso de surfactante evitou a formação de aglomerados, quando redispersos em clorofórmio, formando nanocompósitos porosos, com baixo grau de cristalinidade e menor rigidez que o PLA.

Kamal e Khoshkava (2015) estudaram nanocompósitos PLA/NCC, aplicando processos de liofilização, pulverização e pulverização-liofilização para secagem dos NCC das suspensões aquosas. Estes processos modificam o tamanho e porosidade dos aglomerados de NCC. Por pulverização-liofilização foram obtidos aglomerados menores e mais porosos de NCC, facilitando a dispersão na matriz do polímero, durante o processo extrusão. Os módulos de Young e a temperatura transição vítrea aumentaram com a presença e aumento do teor de NCC.

As propriedades de barreira em nanocompósitos são associadas a fatores que influenciam na tortuosidade do percurso dos componentes em difusão (H_2O , CO_2 , O_2 , etc.), tais como forma, teor e orientação das nanopartículas, além de morfologia, porosidade, grau de cristalinidade e efeitos de interfase na matriz polimérica (MOON et al., 2011). Sanchez-Garcia e Lagaron (2010) relataram que em filmes de PLA com até 5% (*m/m*) de NCC, obtidos por evaporação do solvente (clorofórmio) ocorreu redução em até 81% nas permeabilidades ao vapor d'água em relação aos filmes de PLA. O grau de cristalinidade também apresentou correlação direta com os teores de NCC e inversa com as permeabilidades. Por outro lado, apresentaram deformações na ruptura sem variação significativa e diminuição na tensão na ruptura, com a presença e aumento dos teores de NCC. No mesmo sentido, Rhim, Hong e Ha (2009), observaram redução em até 1/3 nas permeabilidades ao vapor d'água em nanocompósitos PLA/nanoargilas, quando da adição de até 15% destas nanopartículas, em relação ao PLA sem nanopartículas.

2.5 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO PLA

Propriedades mecânicas, térmicas e de barreira de polímeros são afetadas diretamente pela morfologia e grau cristalinidade (como já descrito no item 2.4), os quais podem ser alterados pela modificação nas condições de cristalização. Polímeros como o PLA são considerados de cristalização lenta, quando comparado com termoplásticos convencionais, o que dificulta aplicações de longa duração, como em setores automotivos e eletrônicos. Nanocristais de celulose podem atuar como agentes de nucleação, acelerando o processo de cristalização (HENTON, 2005).

A cristalização é um fenômeno físico-químico que envolve duas etapas: a nucleação e o crescimento dos cristais. A nucleação ou formação dos embriões é caracterizada pelo aparecimento de pequenas regiões com arranjo ordenado de molécula. Estas, após se estabilizarem como núcleos da nova fase, quando atingem um tamanho crítico, crescem formando cristais, pois propiciam redução no valor da variação total de energia livre.

O processo de nucleação pode ocorrer de forma homogênea em que, sob condições específicas, o ordenamento acidental de cadeias poliméricas, resulta do próprio movimento aleatório das moléculas, ou, catalisado pela presença de heterogeneidades, tais como impurezas, superfície de fibras e domínios imiscíveis. Existem também situações em que cristais residuais podem resistir à fusão nominal do polímero, atuando como núcleos heterogêneos de cristalização, processo conhecido como *self-seeding* (MUELLERLEILE et al., 1993).

A nucleação homogênea envolve a formação de uma superfície interfacial no íntimo de um sistema homogêneo, separando o cristal do meio amorfo que o rodeia. Na nucleação heterogênea, devido a presença de uma superfície, um embrião atinge o raio crítico com menores quantidades de moléculas, pois é possível um raio de curvatura maior do que o raio crítico, com uma energia interfacial líquido-sólido bem menor do que aquela da nucleação homogênea. Consequentemente, a energia associada à formação desta superfície é consideravelmente menor que a requerida na nucleação homogênea, diminuindo a barreira de energia livre necessária para que um núcleo alcance o tamanho crítico. Com menores raios críticos e menor número de moléculas para a formação de núcleos estáveis, a nucleação heterogênea ocorre mais facilmente e com menores super-resfriamentos que a nucleação homogênea, o que pode acelerar o processo de cristalização (MANRICH; ZANOTTO; HAGE, 1992).

O processo de nucleação também pode ser classificado de acordo com sua dependência com a temperatura, tal como mecanismo de nucleação térmico, em função das flutuações de temperatura ou atérmico, em função de outros fatores (WENIG, FIEDEL E SCHOLL, 1990).

O modelo de Avrami para cristalização isotérmica é amplamente utilizado para descrever o fenômeno de cristalização em polímeros. Este modelo descreve a fração cristalizada em relação ao grau de cristalinidade final da amostra em função do tempo à uma temperatura constante, onde através do ajuste dos dados experimentais ao modelo é possível obter as constantes K e n da equação de Avrami, apresentada no item 3.4.3 dos materiais e métodos.

Uma análise dimensional da equação de Avrami permite um entendimento do significado físico do parâmetro K , como a taxa de cristalização do processo, visto que este parâmetro possui unidade recíproca de tempo.

De acordo com Ozawa (1970) o parâmetro n depende do mecanismo de nucleação e das dimensões de crescimento dos cristais. Segundo Saeidlou et al. (2012) o parâmetro n também depende do mecanismo de crescimento dos cristais, tais como, crescimento linear ou controlado por difusão devido à concentração de impurezas. De acordo com Wenig, Fiedel e Scholl (1990) decréscimos no expoente n de Avrami em uma unidade podem ser associados a uma mudança de nucleação térmica para atérmica. Decréscimos no parâmetro n podem refletir mudanças para um mecanismo de nucleação atérmica heterogênea (CEBE; HSIAO, 1996). Valores intermediários de n podem ser associados com uma combinação de mecanismos.

2.6 BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM PLA

Blendas são preparadas visando alcançar propriedades diferenciadas dos polímeros individuais e/ou atingir questões de ordem econômica, como a redução de custos. Exemplos nesse sentido são as blendas de TPS com PLA. O amido termoplástico, de baixo custo, é higroscópico e apresenta propriedades mecânicas dependentes da umidade relativa do ambiente. Adições de PLA à matriz TPS é uma forma de tornar este sistema menos higroscópico, apesar da imiscibilidade entre os polímeros.

Estudos de Martin e Avérous (2001) em blendas TPS/PLA, com TPS contendo relação amido/glicerol de 0,14; 0,25 e 0,50 e teores de PLA 0, 10, 25, 40, 75, 100%, apresentaram, de maneira geral, aumento na tensão na ruptura e nos módulos de Young com o aumento dos teores de PLA em toda composição estudada e, redução na deformação na ruptura com o aumento dos teores de PLA na blenda. Müller, Pires e Yamashita (2012) estudaram blendas contendo 10, 20 e 30% de PLA em relação à massa de TPS (com 25 ou 30% de glicerol) e relatam a formação de uma blenda imiscível e um aumento da tensão na ruptura e do módulo de Young e redução da permeabilidade ao vapor de água, nos maiores teores de PLA. Diferentes plastificantes, tais como glicerol ou formamida com ou sem água, foram utilizados por Wang et al. (jan. 2008) em blendas TPS/PLA 50:50 (teor de plastificante de 28,5% no TPS). As blendas com maior teor de glicerol apresentaram maiores módulos, entretanto as blendas com maior teor formamida apresentaram maior deformação na ruptura, o que mostra o melhor efeito plastificante da formamida. Bie, et al. (2013) estudaram blendas TPS/PLA/quitosana, com teores de 50 a 100% de PLA e 0, 5 e 10% de quitosana, cuja ação antimicrobiana residual prolongada demonstrou aptidão para ser utilizada para alimentos com elevada atividade de água. Essas blendas ternárias apresentaram aumento na tensão de ruptura e nos módulos de Young e redução na deformação na ruptura com o aumento dos teores de PLA na blenda, respectivamente.

A funcionalização de um dos componentes é uma forma de modificar a miscibilidade entre os componentes e também de proporcionar maior compatibilidade à blenda. Huneault e Li (2006) investigaram blendas TPS/PLA com e sem enxerto de anidrido maleico (2%) ao PLA (36% de glicerol no TPS). Nas blendas com o PLA enxertado formaram-se fases com menor tamanho e melhor dispersas. Ambas as blendas apresentaram aumento nos módulos de Young e tensão na ruptura com o aumento dos teores de PLA. Por outro lado, ocorreu redução na deformação na ruptura para a blenda sem enxerto no PLA, porém, aumento na deformação na ruptura para as blendas com enxerto no PLA, com o aumento dos teores de PLA, respectivamente. Ademais, os valores das blendas com enxerto no PLA foram 10 a 20 vezes maiores que as blenda sem enxerto no PLA. Em outro estudo de blendas TPS/PLA (75/25), com e sem enxerto de anidrido maleico ao PLA, Iovino et al. (2008) observaram maiores módulos de Young, tensão na ruptura e deformação na ruptura do que a blenda sem enxerto.

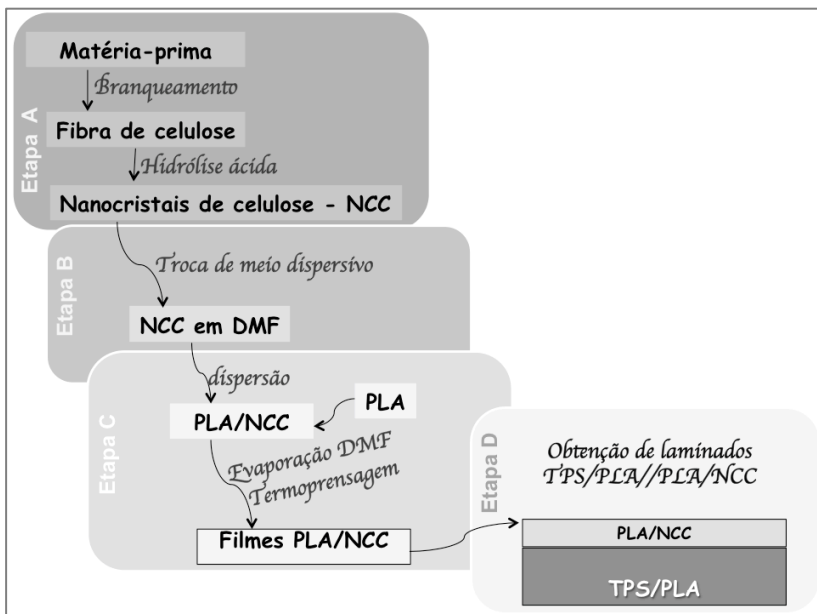
Entretanto, em outros estudos de blendas TPS/PLA (70/30), com e sem enxerto de anidrido maleico ao PLA, Clasen, Müller e Pires (2015) observaram redução nos módulos de Young, redução na tensão na ruptura e aumento na deformação na ruptura nas blendas com o PLA enxertado. Ademais, observaram redução da permeabilidade ao vapor de água nas blendas com o enxerto do anidrido maleico no PLA.

Por outro lado, uma maneira de modificar propriedades de laminados é através da aplicação de um revestimento de polímero na superfície dos laminados de matriz hidrofílica. Estudos de Bangyekan, Aht-Ong e Srikulkit (2006) com filmes de amido (com 2 – 6% *m/m* de glicerol) revestidos por imersão em solução de quitosana (1 - 4% *m/m*) mostraram redução gradual na taxa de transferência de vapor de água, aumento na tensão na ruptura e no módulo de Young, com o aumento da concentração de quitosana utilizada e em relação aos filmes sem revestimento. Entretanto, a deformação na ruptura diminuiu nos filmes com o revestimento em relação aos filmes não revestidos, mas aumentaram com o aumento do teor de quitosana no revestimento. A absorção de água pelos filmes foi diretamente proporcional à concentração de glicerol, mas inversamente à concentração de quitosana utilizada como revestimento. Cyras, Soledad e Vázquez (2009) estudaram laminados de celulose revestidos com PHB e observaram aumento nos módulos de Young, diminuição na deformação na ruptura e redução nas permeabilidades ao vapor de água dos filmes revestidos em relação aos não revestidos. Tendências semelhantes foram observadas por Soares et al. (2013) em estudos de laminados de blendas TPS/PLA revestidos com quitosana.

O desenvolvimento deste estudo realizou-se em quatro etapas mostradas esquematicamente na Figura 9. A primeira etapa compreende o branqueamento, a posterior hidrólise das fibras de celulose, bem como as caracterizações das fibras originais, branqueadas e dos nanocristais de celulose. A etapa B refere-se a troca do meio dispersivo dos nanocristais de celulose de água para dimetilformamida e sua caracterização. A etapa C deste estudo compreende a incorporação e influência de teores de NCC em matriz de PLA, dos NCC sobre a cinética de cristalização do PLA, e a elaboração de filmes PLA/NCC por termoprensagem, sua caracterização e determinação de propriedades mecânicas e de barreira à água. A etapa D envolve a termoprensagem de laminados de blendas TPS/PLA e o revestimento com filmes delgados de PLA ou

nanocompósitos PLA/NCC, a caracterização e determinação das propriedades mecânicas e de barreira à água.

Figura 9 - Representação esquemática das etapas para alcance dos objetivos propostos.



Fonte: desenvolvido pelo autor

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, os procedimentos e as técnicas empregados na obtenção de dados experimentais. Os experimentos foram realizados no Laboratório do Grupo de Estudo em Materiais Poliméricos (POLIMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina, no período de março de 2012 a dezembro de 2015. Além disso, muitas técnicas de caracterização foram realizadas, concomitantes a este período, em outros laboratórios da UFSC, tais como o Laboratório de Caracterização de Microscopia Eletrônica (LCME) e o Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM). Alguns processos como a extrusão das blendas TPS/PLA foram efetuados no Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, com o qual o POLIMAT mantém colaboração.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS, REAGENTES E SOLVENTES

Neste estudo foram utilizados nanocristais de celulose (NCC) obtidos a partir de subprodutos agrícolas da cana-de-açúcar e do milho (Figura 10). A cana-de-açúcar após desvinculada das suas palhas e esmagada para separar do suco, restou o bagaço de cana-de-açúcar (BCA) utilizado nesse trabalho, fornecido por produtor regional de etanol (SP, Brasil). A palha de espiga de milho (PEM) foi coletada em campo, seca e triturada em propriedade de um produtor orgânico familiar¹. Ambas as matérias-primas foram da safra 2012.

Figura 10 - Fotografias das matérias-primas originais de biomassas utilizadas neste trabalho: a) cana-de-açúcar; b) palha de espiga de milho



Fonte: desenvolvido pelo autor

¹ Sr. Vilson Caldato, comunidade Passo da Ilha, Pato Branco, PR, Brasil.

O amido nativo (amilose $20,8 \pm 0,6\%$ *m/m*) e o glicerol foram adquiridos das Empresa Indemil Ltda (Brasil) e Dinâmica (Brasil), respectivamente. O poli(ácido láctico) – PLA (código 3251D), com as principais características apresentadas na Tabela 2 foi adquirido da Natureworks, LLC, Cargill (Minnetonka, MN, USA).

Tabela 2 - Propriedades do PLA, código 3251D

Propriedades	Valores	Método de análise
Massa específica (g cm^{-3})	1,24	ASTM D-792
Massa molar (g mol^{-1})	79.000*	GPC - HPLC
Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	55 - 60	ASTM D-3418
Temperatura de fusão cristalina ($^{\circ}\text{C}$)	155 - 170	ASTM D-3418
Claridade	transparente	--
Impacto IZOD	0,3	ASTM D-256
Resistência à Flexão	15.700	ASTM D-790

Fonte: NatureWorks LLC, especificação do produto Ingeo™ Biopolymer 3251D.

*CLASEN et al., 2015

Reagentes como ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio foram adquiridos da Empresa Lafan Química Fina LTDA; dimetilformamida (DMF) e clorofórmio foram adquiridos da Empresa Vetec Química Fina LTDA; a celulose foi adquirida da Merck e a lignina foi obtida por isolamento a partir das matérias-primas (BCA e PEM), conforme a norma TAPPI T 222 om-88, onde a biomassa livre de extrativos é tratada com uma solução de H_2SO_4 a 72%, durante 2 h à temperatura ambiente para hidrolisar e solubilizar carboidratos como celulose, hemiceluloses, seguida de diluição do H_2SO_4 até 3% e mantido em ebulição por 4h, filtrado em cadinho de vidro e lavado até pH neutro. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

3.2 BRANQUEAMENTO E HIDRÓLISE DAS FIBRAS CELULÓSICAS

Com a finalidade de isolar nanocristais de celulose as matérias-primas foram submetidas a tratamentos de branqueamento alcalino e

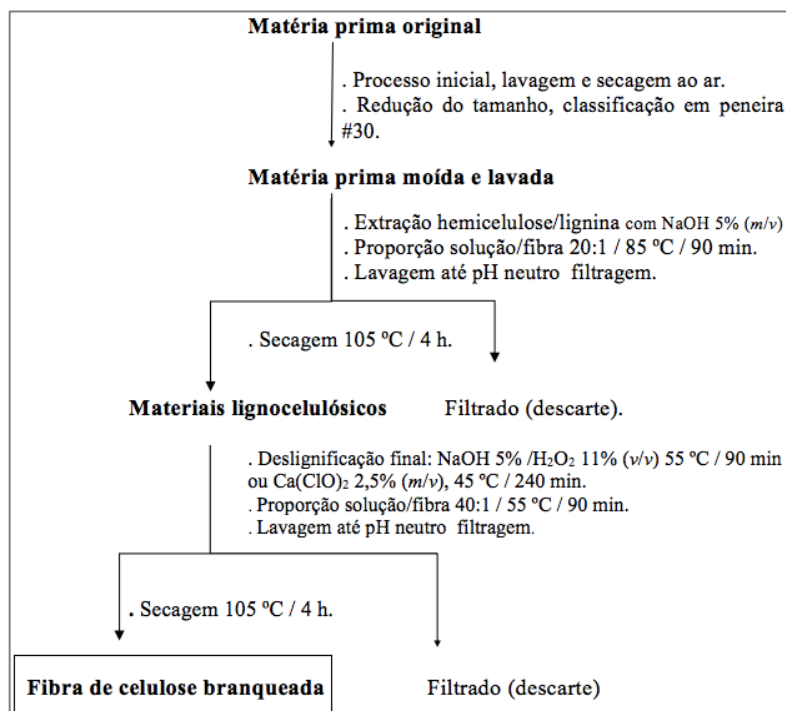
oxidante/alcalino subsequente, com posterior hidrólise ácida das fibras celulósicas.

3.2.1 Branqueamento das fibras das matérias-primas

As matérias-primas BCA e PEM foram lavadas com água destilada, secas, moídas e peneiradas, sendo utilizada a fração que passou pela peneira de 30 mesh. O material retido foi submetido a nova moagem, até toda amostra passar pela peneira de 30 mesh. Posteriormente as fibras foram secas em estufa com circulação de ar a 105 °C por 4 h e submetidas a processo de branqueamento, adaptado do método proposto por Teodoro et al. (2010), conforme ilustrado no esquema da Figura 11. Para o processo de branqueamento foram utilizados três diferentes tratamentos com: (i) NaOH; (ii) H₂O₂ ou (iii) Ca(ClO)₂.

- (i) Tratamento com NaOH – As fibras foram adicionadas em solução aquosa a 5% (m/v) de NaOH na proporção 1g de fibra para 20 mL de solução e mantidas a 85 °C por 90 min, sob agitação mecânica. Posteriormente a dispersão foi filtrada, as fibras lavadas com água destilada até pH neutro e secas em estufa com circulação de ar a 105 °C por 4h. As fibras submetidas a esse tratamento foram denominadas BCA/NaOH ou PEM/NaOH, de acordo com a origem da matéria-prima.
- (ii) Tratamento com H₂O₂ – As fibras tratadas conforme item (i) foram posteriormente mantidas em solução aquosa de H₂O₂ 11% (v/v) e NaOH a 5% (m/v) na proporção de 1g de fibra para 40 mL de solução a 55 °C durante 90 min. A seguir, a dispersão foi filtrada e as fibras lavadas com água destilada até pH neutro e secas a 105 °C em estufa com circulação de ar por 4 h. As fibras assim tratadas foram denominadas BCA/H₂O₂ ou PEM/H₂O₂, em conformidade com a origem da matéria-prima.
- (iii) Tratamento com Ca(ClO)₂ – As fibras tratadas conforme item (i) foram mantidas em solução de Ca(ClO)₂ 2,5% (m/v) e NaOH 5% (m/v), a 45 °C por 240 min, posteriormente filtradas, neutralizadas e secas a 105 °C em estufa com circulação de ar por 4 h. Essa fibras foram denominadas BCA/Ca(ClO)₂ ou PEM/Ca(ClO)₂, conforme a origem da matéria-prima.

Figura 11 - Representação esquemática do procedimento para branqueamento da celulose a partir da matéria prima original.



Fonte: desenvolvido pelo autor

3.2.2 Caracterização das matérias-primas e das fibras branqueadas

Para avaliar o efeito do branqueamento sobre a composição e cristalinidade dos materiais lignocelulósicos, amostras de BCA e PEM antes e após os diferentes processos de branqueamento foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e difração de raios-X (DRX). Para as amostras de BCA e PEM sem tratamento foi determinado o teor de celulose, lignina e hemicelulose de acordo com as respectivas normas padrão da Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Normas TAPPI).

3.2.2.1 Determinação dos teores de celulose, lignina e hemicelulose

Os teores de lignina foram determinados segundo a norma TAPPI T222 om-88, as cinzas conforme a norma TAPPI T211 om-93 e os extrativos determinados conforme a norma de TAPPI T 204 om-88. Os teores de holocelulose (celulose e hemicelulose) e de celulose foram determinados segundo a norma TAPPI-T19 m-54, permitindo a determinação do teor de hemicelulose. Todas as determinações são expressas em base seca.

3.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Espectros FTIR de celulose, lignina e das amostras de BCA e PEM antes e após os diferentes processos de branqueamento foram obtidos em espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR – Prestige, na faixa de números de onda de 4.000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , empregando-se a técnica de transmissão em amostras dispersas em pastilhas prensadas de KBr.

3.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Curvas de TG foram obtidas para as amostras BCA e PEM antes e após os diferentes processos de branqueamento. Foi utilizado equipamento TGA, Shimadzu, modelo TGA-Q50, da temperatura ambiente até 600 °C , submetidos à taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , em atmosfera de N_2 , com fluxo de 50 mL min^{-1} , com porta-amostra de platina.

3.2.2.4 Difração de raios-X (XRD)

Para avaliar a estrutura cristalina de celulose e determinar o índice de cristalinidade, as amostras de BCA e PEM antes e após branqueamento, foram moídas, peneiradas e selecionada a fração retida entre 120 e 450 mesh. Utilizou-se difratômetro Philips X'Pert, com radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5418\text{ Å}$), operando a temperatura ambiente, 30 mA e 40 kV, com varredura de 3 a 40° a taxa de $0,05^\circ\text{ s}^{-1}$. O índice de cristalinidade (I_c) foi determinado conforme a Equação 1, comparando-

se as áreas correspondentes as frações cristalinas e amorfa, obtidas por deconvolução do difratograma, onde A_a corresponde a área da fase amorfa e A_t corresponde à área total.

$$I_c = \left(1 - \frac{A_a}{A_t}\right) \times 100 \quad (1)$$

3.2.2.5 Determinação dos percentuais de recuperação da celulose

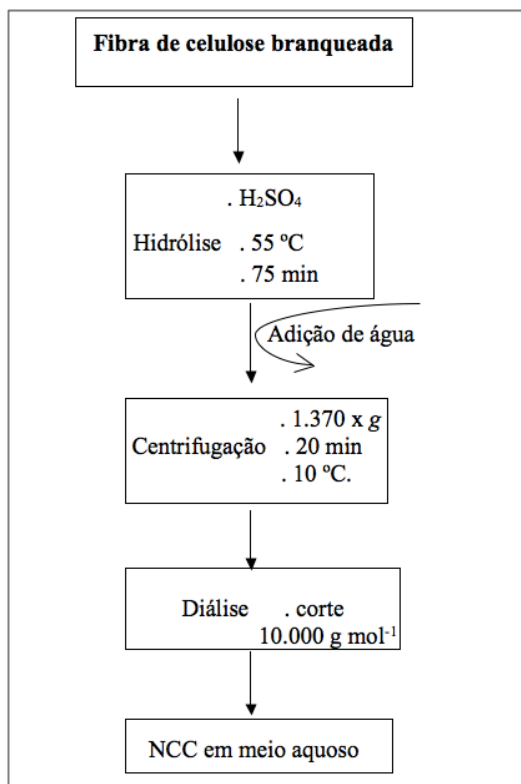
Pelo método gravimétrico determinou-se, após os processos de branqueamento, o percentual de celulose recuperado em relação àquele da matéria-prima, de acordo com a equação 2, onde $C_{R\%}$ é o percentual de celulose recuperado, $C_{mp\%}$ é o percentual de celulose da matéria-prima e $C_{ft\%}$ é o percentual de material celulósico obtido das fibras tratadas.

$$C_{R\%} = \left(\frac{C_{ft\%}}{C_{mp\%}}\right) \times 100 \quad (2)$$

3.2.3 Isolamento dos nanocristais de celulose

Para o isolamento dos nanocristais foram selecionadas as amostras de PEM e BCA branqueadas pelo tratamento (ii) com H_2O_2 e (iii) com $Ca(ClO)_2$, conforme descrito no item 3.2.1. As fibras branqueadas foram submetidas à hidrólise ácida com H_2SO_4 60% (m/m), em uma razão de 1 g de fibra para 20 mL de solução, a 55 °C, durante 75 min, sob agitação mecânica. Para efeito de comparação, foram utilizadas condições mais severas de concentração de H_2SO_4 65% (m/m) e tempos de 30 e 300 min. Para interromper a reação foi adicionada água destilada a temperatura ambiente (5 vezes em relação ao volume da mistura reacional) e a dispersão foi centrifugada. Em seguida o sobrenadante foi removido e o sedimentado foi disperso em água destilada sob agitação mecânica e a dispersão centrifugada, com separação do sobrenadante e sedimentado. Este procedimento foi repetido até turvamento do meio aquoso, que consiste na suspensão de nanocristais de celulose. Esta suspensão de nanocristais de celulose foi dialisada em membrana de acetato de celulose, com corte de 10.000 g mol^{-1} , até pH neutro e armazenada a 5 °C. O processo de isolamento de nanocristais de celulose, a partir das fibras de celulose isolada é apresentado no esquema da Figura 12.

Figura 12 - Representação esquemática do isolamento dos nanocristais a partir das celulose branqueada



Fonte: desenvolvido pelo autor

3.2.4 Caracterização dos nanocristais de celulose

Para avaliar o efeito da hidrólise ácida sobre as fibras celulósicas, ou seja, a morfologia, as dimensões e a estabilidade em suspensão, os nanocristais de celulose foram caracterizados pelo potencial zeta, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espalhamento dinâmico de luz (DLS) e birrefringência em fluxo. Para estimar o rendimento do processo de isolamento dos NCC foi determinada a concentração de NCC utilizando procedimento gravimétrico.

3.2.4.1 Concentração de NCC em meio aquoso

Alíquotas de 2 mL das suspensões de NCC em meio aquoso, foram colocadas em placas de Petri, mantidas em estufa com circulação de ar a 80 °C para evaporação do solvente e em seguida mantida a 105 °C até massa constante. A partir da massa de NCC foi determinada a concentração expressa em massa de NCC por volume de suspensão e o rendimento da reação de hidrólise a partir da massa de celulose contida nas fibras branqueadas. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

3.2.4.2 Análise por birrefringência em fluxo

A presença de NCC isolados em suspensão, foi investigada por birrefringência em fluxo. Para tanto, uma suspensão de NCC, padronizada em 0,25 % (*m/v*) foi colocada entre dois polarizadores cruzados em uma caixa escura, contendo uma única fonte de iluminação. Fotografias foram obtidas com uma câmera digital GE E1050TW.

3.2.4.3 Análise de potencial zeta (ξ) e espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A presença de cargas superficiais foi avaliada por análise de potencial zeta (ξ) a partir de alíquotas das suspensões aquosas neutras dos nanocristais de celulose cujas concentrações foram igualadas em 0,005% (*m/m*). Para avaliação da estabilidade das suspensões, estas foram mantidas sob refrigeração a 5 °C e analisadas em intervalos de 6 meses, após centrifugação, se necessário, sob uma força de 1.370 x g.

Espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi realizado para suspensões aquosas, através da detecção de laser (He-Ne de 633 nm) retroespalhado ($\theta = 173^\circ$), comparando a coerência dos padrões de dispersão como uma função de tempo. A análise é baseada na taxa de difusão translacional das partículas através do fluido para calcular a função de autocorrelação e obter a dimensão associada ao comprimento da partícula. Estas análises foram realizadas em triplicata, com 15 repetições de leituras em intervalos de 10 s, a 25 °C, num equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK).

3.2.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Análise por microscopia eletrônica de transmissão dos NCC foi realizada utilizando um microscópio eletrônico JEOL-1011 TEM operando a 80 kV. Uma gota ($0,002 \text{ g mL}^{-1}$) da suspensão de nanocristais de celulose foi diluída em 2 mL de propan-2-ol, misturado por ultrassom (UltraCleaner 1600A) por 30 min, depositado numa grade de cobre revestida com filme polimérico (FORMVAR®) e corada por adição de solução de acetato de uranila a 3% (*m/v*). O excesso de líquido foi removido e deixado secar à temperatura ambiente.

Para análise das dimensões dos NCC, 5 imagens e 100 nanopartículas foram consideradas com auxílio de programa de computador ImageJ.

3.3 TROCA DO MEIO DISPERSIVO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

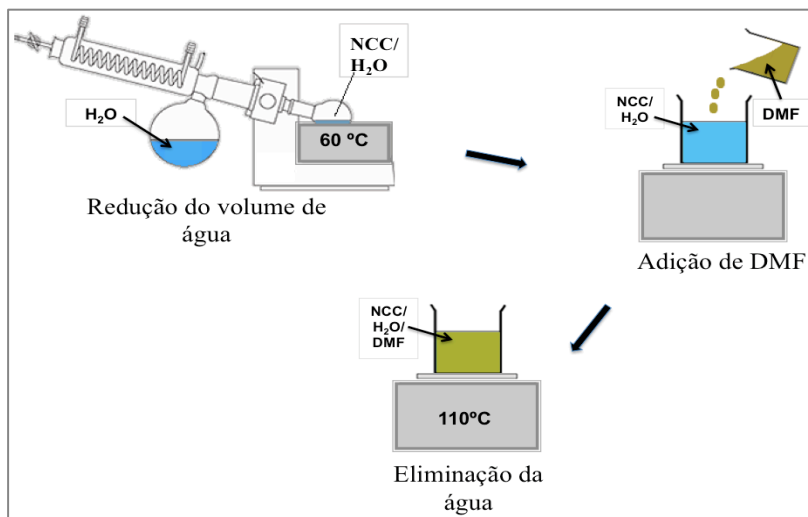
Com a finalidade de trocar o meio dispersivo dos nanocristais de celulose isolados em meio aquoso foi escolhido a dimetilformamida (DMF), uma vez que este solvente dissolve polímeros hidrofóbicos, é miscível em meio aquoso e apresenta temperatura de ebulição superior a temperatura de ebulição da água.

Inicialmente foi reduzido o volume de água da dispersão de NCC em meio aquoso, sob vácuo a 60 °C, até cerca de 25% do volume inicial. Na sequência, à suspensão aquosa de NCC foi adicionado DMF e a mistura mantida sob agitação mecânica a 110 °C, em sistema aberto, conforme esquema ilustrativo mostrado na Figura 13. Os volumes dos solventes durante o processo de eliminação da água foram determinados gravimetricamente.

A caracterização dos nanocristais de celulose em dimetilformamida foi feita de maneira análoga a realizada em meio aquoso, descrita anteriormente, por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Para estimar a eficiência na troca de solvente aquoso para DMF, foi determinado, em triplicata, a concentração de NCC utilizando o procedimento gravimétrico. Para tanto, alíquotas de 2 mL das suspensões de NCC em dimetilformamida foram colocadas em placas de Petri e mantidos à 125 °C até completa evaporação do solvente.

Figura 13 – Esquema ilustrativo da troca de meio dispersante para DMF



Fonte: desenvolvido pelo autor

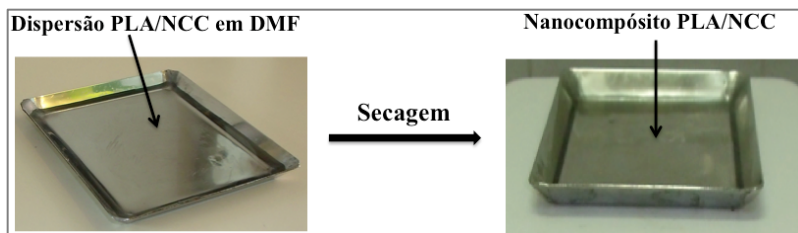
3.4 NANOCOMPÓSITOS PLA/NCC

Com a finalidade de avaliar o processo de obtenção e as características físico-químicas dos nanocompósitos dos PLA/NCC, os componentes puros foram misturados em dimetilformamida e obtidos filmes para caracterização micro e macroscópica, conforme descrito a seguir.

3.4.1 Obtenção de nanocompósitos PLA/NCC

Inicialmente foi adicionado uma determinada quantidade de PLA à dispersão de NCC em dimetilformamida (DMF) e mantido a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ para obtenção de dispersões de 10% em massa de PLA/NCC. A dispersão de PLA/NCC em DMF foi transferida para uma cuba metálica retangular ($90 \times 110\text{ mm} \times \text{mm}$) mostrado na Figura 14 e mantida a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ para evaporação do solvente. Foram utilizadas quantidades de PLA de modo a obter nanocompósitos nas proporções em massa dos componentes PLA:NCC de 95:5, 97:3 e 99:1 e 100:0.

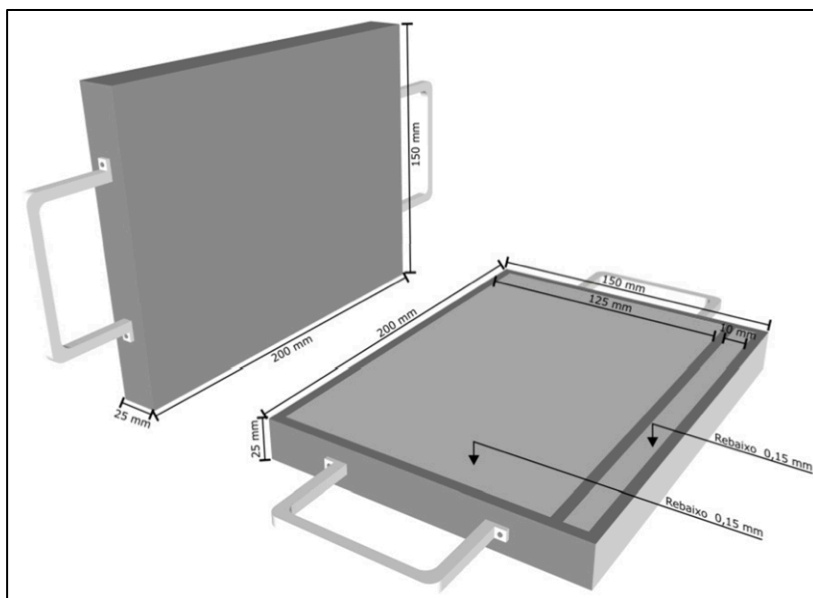
Figura 14 – Esquema para obtenção de nanocompósitos de PLA/NCC



Fonte: desenvolvido pelo autor

Os nanocompósitos assim obtidos foram colocados em um molde de aço, devidamente projetado para conformação de filmes planos, com dimensões de 150×200×25 mm x mm x mm e um rebaixo na região de moldagem de 0,15 mm, conforme apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Desenho de molde utilizado na conformação dos filmes



Fonte: adaptado de Alberton (2014)

Para evitar aderência dos filmes na superfície dos moldes durante o processo de conformação por prensagem a quente, foram acoplados aos moldes lâminas de Kapton®. Os nanocompósitos foram inicialmente fundidos a 180 °C, na parte inferior do molde, seguido de termoprensagem, sob 654 kPa durante 1 min em termoprensa marca Bovenau (modelo P15 ST, Brasil), com controlador eletrônico de temperatura, marca EXPECTRON. Após termoprensagem, os filmes sob as lâminas Kapton® foram rapidamente resfriados sobre uma placa metálica à temperatura ambiente, obtendo-se filmes predominantemente amorfos de PLA, denotados como PLA₂₅.

Para se obter filmes de matriz PLA com alto grau de cristalinidade, amostras de PLA e nanocompósitos PLA/NCC foram fundidos a 200 °C, resfriadas e mantidas em estufa a 130 °C durante 60 min, os quais foram denotados como PLA₁₃₀. Foi escolhida a temperatura de 130 °C, com base na melhor resposta obtida na cinética de cristalização, descrito no item 3.4.3.

3.4.2 Caracterização dos filmes de nanocompósitos PLA/NCC

Para avaliar as morfologias, fases presentes e o comportamento térmico, os filmes obtidos foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia óptica de luz polarizada (PLOM) e difração de raios-X (DRX).

3.4.2.1 Análise térmica

Propriedades térmicas foram analisadas por meio da determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e por medidas das variações de entalpia de fusão (ΔH_m) e entalpia de cristalização (ΔH_c) do PLA nos nanocompósitos, obtidas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Para tal, utilizou-se um calorímetro da marca Shimadzu, modelo DSC-50, onde amostras foram acondicionados em porta-amostra de alumínio e submetidos a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em uma faixa de temperatura entre -20 °C e 200 °C, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹. O grau de cristalinidade, X_c foi determinado pela equação 3, onde ΔH_m^0 é a variação da entalpia de fusão do PLA 100% cristalino, igual a 93 J g⁻¹ (GARLOTA et al., 2002) e, f_{PLA} é a fração em massa de PLA no nanocompósito.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0 f_{PLA}} \quad (3)$$

A estabilidade térmica dos filmes também foi avaliada, quando necessário, por análise termogravimétrica - TG, utilizando-se do mesmo aparelho e condições descritos na seção 3.2.2.3, da temperatura ambiente até 500 °C.

3.4.2.2 Microscopia óptica de luz polarizada (PLOM)

Microscopia óptica com luz polarizada foi utilizada para investigar características dos esferulitos no processo de cristalização e contrastes distinguíveis em filmes amorfos. As características físicas de cada amostra foram observadas sob polarização cruzada com o uso de um microscópio Motic SMZ-BL-168, com um sistema de aquisição de dados (TCS PRO500) e o software VMS 3.6.

3.4.2.3 Difração de raios - X (XRD)

Padrões de difração de raios-X dos corpos de prova foram obtidos no mesmo equipamento e condições descritos na seção 3.2.2.4 e utilizados para avaliar a influência do NCC na célula unitária do PLA. Amostras de PLA puro e PLA/NCC com diferentes percentagens dos componentes na composição foram fundidos a 200 °C, rapidamente resfriados e mantidos a 130 °C durante 60 min.

3.4.3 Cinética de cristalização dos nanocompósitos PLA/NCC

As cinéticas de cristalização foram realizadas utilizando-se calorímetro diferencial de varredura Shimadzu, modelo DSC-50. Os experimentos foram realizadas sob um fluxo de nitrogênio gasoso (50 mL min⁻¹). As amostras foram aquecidas a uma taxa de 20 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 200 °C e mantidas nesta temperatura durante 5 min para permitir a fusão completa dos domínios cristalinos. As amostras foram então rapidamente resfriadas até 130 °C e mantidas nesta temperatura até o final do processo de cristalização e na sequência aquecidas até 200 °C, para novamente serem fundidas. Isotermas em temperaturas inferiores a 130 °C, ocorria cristalização durante o processo de resfriamento.

A partir das curvas de DSC obtidas foram calculados a variação de entalpia no processo de cristalização. Uma vez que toda a fração

cristalina que compõe a amostra cristalizou-se isotermicamente, a variação da entalpia de cristalização (ΔH_c) do PLA na amostra iguala-se à variação entalpia de fusão (ΔH_m) do PLA. Com base na variação da entalpia de cristalização foi determinado o grau de cristalinidade das amostras, X_c^∞ (equação 4), onde ΔH_m^0 é a variação da entalpia de fusão do PLA 100% cristalino, igual a 93 J g^{-1} (GARLOTA et al, 2002) e, f_{PLA} é a fração em massa de PLA no nanocompósito.

$$X_c^\infty = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 f_{PLA}} = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0 f_{PLA}} \quad (4)$$

A partir da entalpia de cristalização em função do tempo, pode-se obter o grau de cristalização em função do tempo (X_c^t x t), o que possibilita o ajuste dos dados experimentais obtidos ao modelo de Avrami para a cinética de cristalização isotérmica (equação (5)), onde X_t expressa a fração cristalizada de PLA em relação ao grau de cristalização final (X_c^∞) da amostra, K e n são os parâmetros cinéticos de Avrami:

$$X_t = \frac{X_c^t}{X_c^\infty} = 1 - e^{-(K.t)^n} \quad (5)$$

As taxas de crescimento, tamanho e morfologia dos esferulitos durante o processo de cristalização foram investigada por microscopia óptica com luz polarizada – PLOM sendo possível determinar o mecanismo predominante (nucleação ou crescimento) no processo de cristalização do PLA. Os nanocompósitos foram fundidos entre duas lâminas de vidro e as características físicas de cada amostra foram observadas sob polarização cruzada com o uso de um microscópio e software descritos no item 3.4.2.2.

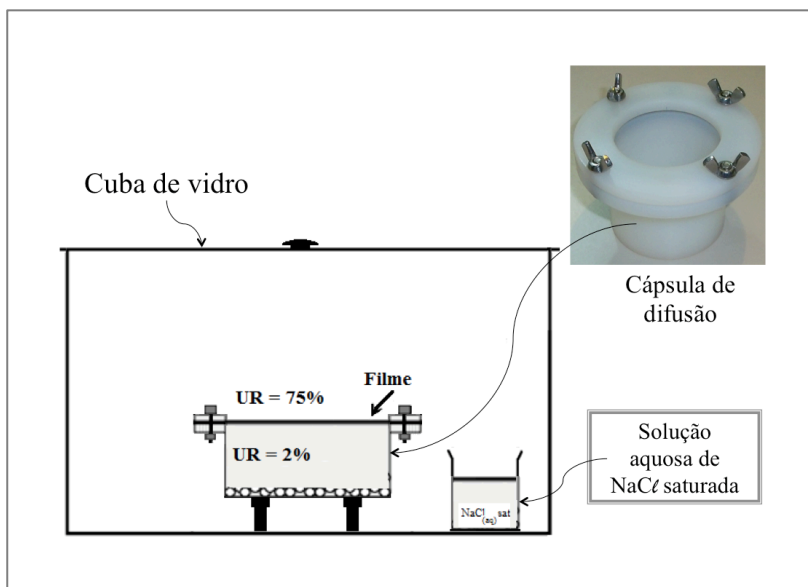
3.4.4 Permeabilidade ao vapor de água em filmes PLA/NCC

Filmes² de PLA e nanocompósitos PLA/NCC foram avaliados através da permeabilidade ao vapor de água (P_{VA}), conforme norma ASTM E 96 (2000). Esse método é baseado no ganho de massa de um material dessecante (sílica) presente no interior de uma cápsula de difusão. Discos dos filmes foram recortados e fixados no bocal das cápsulas, sobre um anel de vedação lubrificado com graxa de silicone,

² Definição de filmes segue a norma ASTM D 883 - 11

com um diâmetro útil de 50 mm para permeação. As cápsulas foram inseridas em uma cuba de vidro cuidadosamente selada, a 25 °C, tendo a umidade relativa ajustada para 75% com solução saturada de NaCl (Figura 16), o que permite um gradiente de umidade de 75 – 2%, no sentido da cuba para o interior das cápsulas.

Figura 16 – Esquema do sistema para medição de permeabilidade, com imagem de cápsula de difusão em destaque



Fonte: desenvolvido pelo autor

Após o condicionamento dos filmes nas condições anteriormente descritas, a transferência de vapor de água através do filme foi avaliada em intervalos sucessivos de 1 h, até ganho de massa constante. Traçou-se um gráfico de ganho de massa em função do tempo e a partir da região do gráfico que se ajustou a uma reta (estado estacionário de transferência de vapor de água) determinou-se o coeficiente angular (m/t), o qual foi utilizado para o cálculo do coeficiente de permeabilidade ao vapor de água do filme (P_{VA}), através da equação 6,

$$P_{VA} = \frac{m}{t} \times \frac{\Delta x}{AP_s(UR_1 - UR_2)} \quad (6)$$

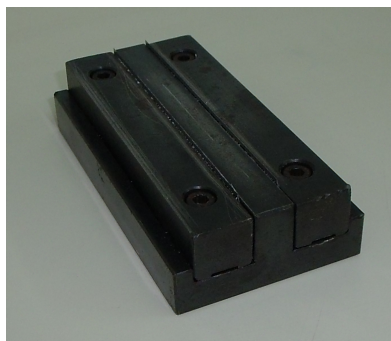
onde Δx é a espessura média do filme, A é a área do filme, P_s é a pressão de saturação do vapor d'água na temperatura do experimento (25°C), UR_1 é o valor da umidade relativa ($UR/100$) dentro da cuba, UR_2 é o valor da umidade relativa ($UR/100$) no interior da célula.

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

3.4.5 Ensaio mecânico de tração para nanocompósitos PLA/NCC

Filmes de PLA e nanocompósitos PLA/NCC obtidos foram avaliados por seu desempenho mecânico sob tração. Os ensaios foram realizados seguindo as normas ASTM D 882 – 10 para filmes plásticos. Corpos de prova foram cortados diretamente dos filmes na forma de tiras retangulares de 90 mm de comprimento por 12,35 mm de largura, através do molde apresentado na Figura 17, aquecido à 60 °C e utilizando-se de leve pressão com o uso da termoprensa Bovenau descrita no item 3.4.1.

Figura 17 –Equipamento utilizado no corte dos filmes para ensaio mecânico de tração



Fonte: desenvolvido pelo autor

Os corpos de prova foram mantidos por pelo menos 40 h sob umidade relativa de $50 \pm 10\%$ e temperatura de 23 ± 2 °C. Os ensaios foram realizados em equipamento de ensaio universal, marca EMIC,

modelo DL2000, equipado com célula de carga com capacidade máxima de 50 kgf, com distância inicial entre as garras de 50 mm e velocidade de ensaio de 50 mm min⁻¹. Foram determinados o módulo de Young (E), tensão na ruptura (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R) sendo utilizados ao menos 5 corpos de prova para cada composição. Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

3.5 BLENDA TPS/PLA REVESTIDAS COM FILMES

Com a finalidade de revestir laminados³ de blendas TPS/PLA com filmes de PLA e nanocompósitos PLA/NCC, os materiais foram processados e determinados as propriedades de barreira e mecânicas.

As blendas TPS/PLA utilizadas foram otimizadas em experimentos anteriores por Müller et al. (2012). O amido termoplástico (TPS) melhor otimizado foi aquele com a proporção de 0,30 grama de glicerol para 1,0 grama de amido nativo, processado à 120 °C em extrusora monorrosca (BGM Extruder, modelo EL 25 Brasil), com diâmetro da rosca de 25 mm e razão L/D igual a 30, velocidade de 35 rpm, com quatro zonas de aquecimento. Na preparação das blendas de TPS/PLA foram misturados 30% de PLA em relação a massa de TPS e processados a 150 °C na extrusora e demais condições descritos acima.

3.5.1 Blendas TPS/PLA revestidas com filmes PLA/NCC

Para a obtenção de laminados as blendas TPS/PLA foram mantidos em dessecador com sílica por no mínimo três dias e então medidos cerca de 3,0 g da blenda e colocados sob o molde inferior (descrito na seção 3.4.1) acoplado com lâmina de teflon[®] para evitar aderência da blenda ao molde e mantido a 160 °C por 5 min, na mesma termoprensa descrita na seção 3.4.1. A blenda foi prensada, sob 980 kPa (com ambos os moldes), nesta mesma temperatura por 1 min e após retirado dos moldes rapidamente resfriados em superfície fria, na temperatura ambiente. Testes prévios foram realizados em uma faixa de temperatura de 120 a 220 °C, pressão de 330 a 980 kPa e tempos de 1 a

³ Definição de laminados segue a norma ASTM D 883 - 11

5 min para definir a temperatura, tempo e pressão em que os laminados apresentassem a melhor resposta em termos de características subjetivas, como continuidade, homogeneidade, manuseabilidade e aparência geral.

Para o revestimento dos filmes sobre os laminados de blendas poliméricas TPS/PLA os filmes de PLA/NCC foram selados à blenda por termoprensagem a 130 °C, usando 654 kPa por 1 min. Condições definidas em testes prévios, escolhido aquelas com boa selagem, na menor temperatura, tempo e pressão dos ensaios.

3.5.2 Determinação da permeabilidade ao vapor d'água

Laminados de blendas TPS/PLA com e sem revestimento de filmes de PLA ou nanocompósitos PLA/NCC foram avaliados através da permeabilidade ao vapor de água no mesmo sistema e nas mesmas condições descritos no item 3.4.4. Laminados com revestimento foram colocados com a face revestida voltada para a umidade relativa de 75% e a face sem revestimento voltada para a menor umidade relativa (2%). Para comparação, laminados de blendas TPS/PLA revestido com filmes de PLA foram ensaiados com as faces invertidas, isto é, com face sem revestimento voltada para a umidade relativa de 75%. Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

3.5.3 Ensaio mecânico de tração para laminados

Ensaio mecânicos para laminados foram realizados seguindo as normas D 638-03 no mesmo equipamento descrito no item 3.4.5. Corpos de prova foram cortados diretamente dos laminados de TPS/PLA com e sem revestimento de filmes de PLA ou de filmes de nanocompósitos PLA/NCC, na forma de tiras retangulares de 90 mm de comprimento por 12,35 mm de largura. As espessuras dos laminados de blendas sem revestimento foram em torno de 0,25 mm – 0,31 mm e, dos laminados de blendas com revestimento em torno 0,37 – 0,43 mm. Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias ao nível de significância de 95 %.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos em cada uma das etapas delineadas no capítulo materiais e métodos, ou seja, as características das matérias-primas, das fibras branqueadas e dos NCC após a hidrólise da celulose, a troca do meio dispersante dos NCC, a formação de nanocompósitos PLA/NCC, a preparação de laminados de blendas TPS/PLA e a deposição de filmes de nanocompósitos PLA/NCC sobre os laminados de blendas TPS/PLA.

4.1 BRANQUEAMENTO E HIDRÓLISE DAS FIBRAS CELULÓSICAS

O branqueamento teve como finalidade remover a lignina e a hemicelulose presentes nas fibras lignocelulósicas e, desta forma isolar as fibras de celulose, enquanto que a hidrólise foi um procedimento realizado para promover a extração dos nanocristais da fibra de celulose previamente branqueada.

4.1.1 Caracterização das matérias-primas

A Tabela 3 apresenta os valores de composição percentual das fibras em celulose, lignina, hemicelulose, cinzas e extrativos para o bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e palha de espiga de milho (PEM). Conforme esperado, independentemente da matéria-prima, predomina a celulose em relação aos demais componentes. Os valores percentuais de cada componente corroboram com os valores apresentados na literatura (TEIXEIRA et al., 2011; ROCHA et al., 2015; CHUNDAWAT et al., 2007; FU et al. 2015). As fibras de BCA apresentam maior teor de lignina e menor teor de hemicelulose do que as fibras de PEM, em conformidade com as características fisiológicas dessas fibras.

Tabela 3 - Composição percentual em massa do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e da palha de espiga milho (PEM).

Matéria-prima	Celulose	Lignina	Hemicelulose	Cinzas	Extrativos
BCA	44,6 ±1,2	24,0±1,3	26,0±2,1	2,8±0,3	2,5±0,3
PEM	47,3±2,1	14,4±0,9	34,8±2,3	1,5±0,1	2,0±0,2

Fonte: desenvolvido pelo autor

Média ± erro padrão da média

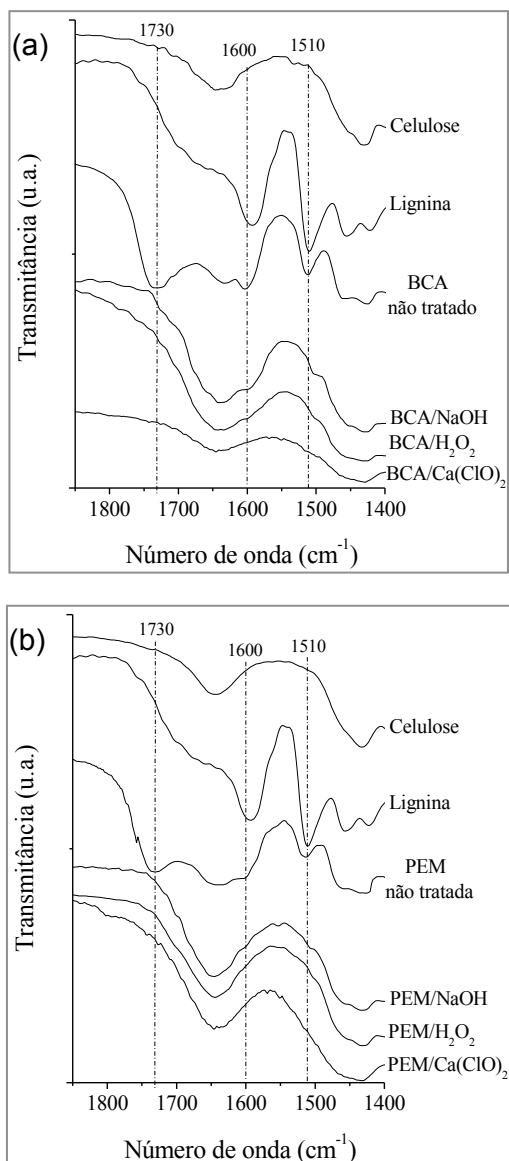
4.1.2 Avaliação do efeito de branqueamento

A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR, na faixa de 1400 a 1850 cm^{-1} , da celulose, lignina e da palha de espiga de milho (PEM) e bagaço de cana-de-açúcar (BCA) antes e após os diferentes tratamentos utilizados para o branqueamento. Na faixa de 1400 a 1850 cm^{-1} a celulose apresenta bandas de absorção em 1645 e 1430 cm^{-1} relacionadas as deformações angulares simétricas das ligações OH e CH_2 (constituintes da estrutura química da unidade de repetição da celulose), respectivamente (BALDINGER; MOOSBAUER; SIXTA, (2000). Devido aos grupos fenólicos constituintes da lignina o espectro de infravermelho apresenta bandas de absorção em 1600 e 1510 cm^{-1} , relacionadas a deformações axiais dos anéis aromáticos, nas ligações $\text{C}=\text{C}$ (RUMYANTSEVA et al. 1994). O BCA e o PEM não tratados apresentam, além das bandas de absorção características da celulose e lignina, bandas de absorção em 1730 cm^{-1} , características do estiramento axial da carbonila e associado a hemicelulose (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; RAMADOSS; MUTHUKUMAR, 2015). Os espectros de infravermelho do BCA e do PEM não tratados indicam a presença de celulose, lignina e hemicelulose, em concordância com os resultados da análise quantitativa apresentados na Tabela 3.

Após o tratamento alcalino (i) das matérias-primas (BCA e PEM), conforme esperado ocorreu redução da intensidade das bandas de absorção associadas a grupos funcionais presentes na cadeia macromolecular da lignina e hemicelulose. Embora o tratamento com NaOH tenha promovido remoção da lignina, a presença de ombros em 1510 e 1600 cm^{-1} indicam que não houve uma remoção completa da lignina. Com o objetivo de reduzir o teor de lignina nas amostras, utilizaram-se os tratamentos (ii) ou (iii), cujos espectros de infravermelho sugerem uma maior eficiência destes processos de branqueamento, com a redução da intensidade das bandas de absorção relacionadas com a lignina.

A Figura 19 (a) e (b) mostra as curvas de perda de massa do BCA e do PEM, antes e após branqueamento, da celulose comercial e das ligninas isoladas do BCA e do PEM. As curvas de TG das matérias-primas apresentaram comportamento análogo no que se refere à perda de massa em função da temperatura para os diferentes processos de branqueamento utilizados. A perda de massa em temperaturas próximas

Figura 18 - Espectros de infravermelho para (a) BCA e (b) PEM, para celulose pura, lignina e amostras após processo de branqueamento conforme indicação inserida na Figura



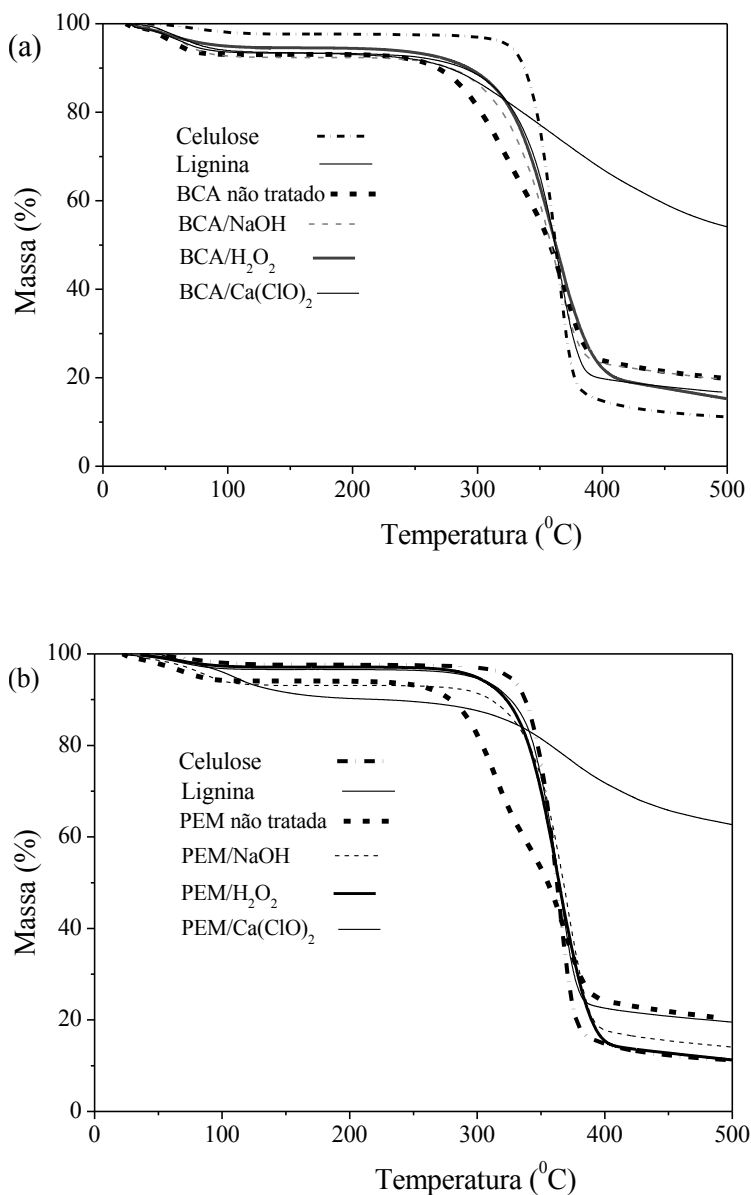
Fonte: desenvolvido pelo autor

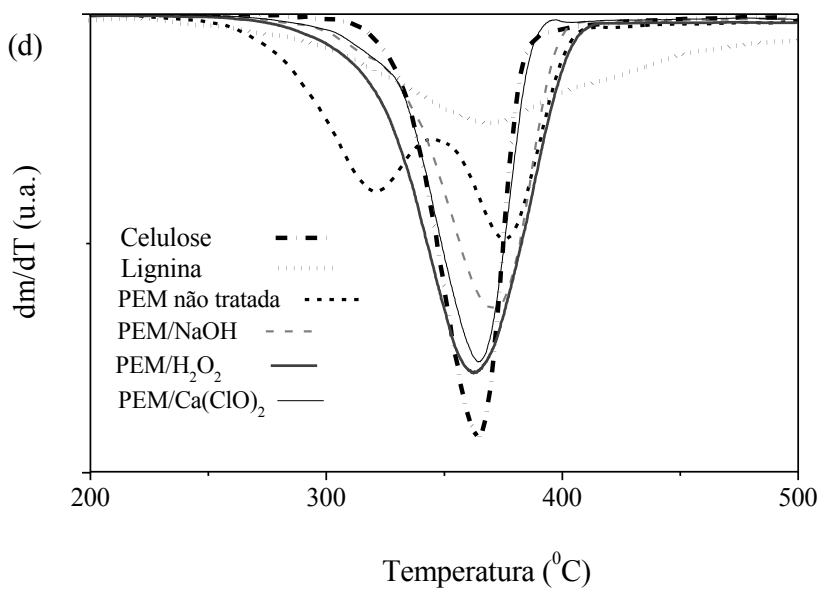
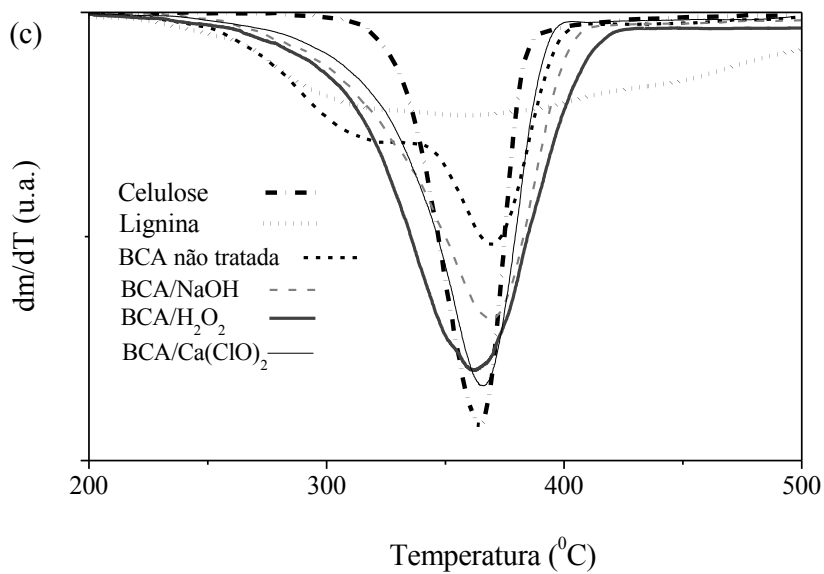
a 100 °C está associada a remoção de moléculas de água presentes nas amostras. A perda de massa predominante que ocorreu na faixa de temperatura entre 250 °C e 400 °C está relacionada com a degradação térmica dos constituintes da amostra, com remanescimento de resíduos sólidos em temperaturas acima de 400 °C. As curvas de TG das amostras de lignina isoladas do BCA e PEM apresentaram maiores quantidades de resíduo em relação à celulose e das demais amostras analisadas. Tomando-se a temperatura de 450 °C, tem-se 23% de resíduo para as amostras de matéria-prima e 63% e 71% para lignina de BCA e PEM, respectivamente. As percentagens de resíduo das amostras após tratamento com peróxido de hidrogênio foram de 19% e 13% para BCA e PEM, respectivamente. Estes valores de percentagem de resíduos estão relacionados a maior quantidade de lignina em amostras BCA do que naquelas de PEM após processos de branqueamento, como pode ser visto pela intensidade relativa a 1510 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} no espectro de FTIR, uma vez que a lignina não foi totalmente removida. A quantia de resíduo observada após o processo de branqueamento por hipoclorito de cálcio pode ser relacionada a presença de compostos de cálcio.

A apresentação da curva de TG como derivada da perda de massa por temperatura em função da temperatura (Curva DTG) permite uma adequada visualização dos estágios de degradação térmica dos componentes das amostras, conforme apresentado na Figura 19 (c) e (d).

A celulose pura apresenta um único estágio de degradação térmica com taxa de degradação máxima em torno de 365 °C, também descrito na literatura (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; WANG et al., 2011). As matérias-primas apresentaram além do estágio de degradação associado à celulose, outros estágios de degradação relacionados com os demais componentes do material lignocelulósico, tais como lignina e hemicelulose (WANG et al., 2011). Após o tratamento (i), com NaOH, a curva DTG com um único estágio de degradação térmica tende a um comportamento similar ao da celulose pura indicando remoção dos demais componentes da matriz lignocelulósica. Esta tendência foi acentuada com a sequência de tratamentos com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de cálcio indicando uma maior eficiência destes processos de branqueamento. Este comportamento foi observado para a PEM e o BCA, concordantes com os teores de resíduos da análise térmica e espectroscopia de infravermelho.

Figura 19 – Curvas TG e curvas de DTG para (a) e (c) BCA e (b) e (d) PEM, para celulose pura, lignina e amostras após processo de branqueamento conforme indicação inserida na Figura





As Figuras 20a e 20b apresentam difratogramas de amostras do BCA e do PEM, respectivamente, com picos em $14,7^\circ$ (101) $16,6^\circ$ ($10\bar{1}$), $22,5^\circ$ (200) e $34,7^\circ$ (004), característico da celulose I (FORD et al., 2010). A permanência de estrutura cristalina sugere que o tratamento alcalino não é agressivo com relação a mudanças do retículo cristalino da celulose. Segundo Borysiak e Doczekalska (2005), NaOH a 15% (*m/v*) modificam a estrutura cristalina de celulose I para celulose II. Para as matérias-primas estudadas, os índices de cristalinidade (I_c) foram de 30%. Após o processo de branqueamento, no BCA os I_c foram de 70% e 68%, quando tratado com peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de cálcio, respectivamente. Na PEM, os I_c foram de 67% para ambos os tratamentos. Para comparação, índices de cristalinidade de 67% foram determinados por Rosa et al. (2012) para a celulose da casca de arroz, branqueada por processo livre de cloro. Zhao et al. (2010) determinaram I_c de 67,9% e 68,2% em bagaço de cana-de-açúcar após branqueamento com ácido peracético ou método Kraft, respectivamente. Abe e Yano (2009) após branqueamento das matérias-primas determinaram I_c de 66% em celulose de batata, I_c de 68% em celulose de palha de arroz e I_c de 71% em celulose de madeira. O aumento do valor dos I_c indica maior quantidade de celulose cristalina presente nas amostras em relação ao material amorfo e está relacionada a efetividade na remoção das hemiceluloses e ligninas, amorfas, em concordância com os resultados de espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica.

A Tabela 4 apresenta os valores dos percentuais de celulose recuperada após o processo de branqueamento. Valores em torno de 80% (PEM) e 85% (BCA) da massa de celulose nativa foram obtidos, mostrando que ambos os processos utilizados para o branqueamento das fibras tiveram uma boa porcentagem de recuperação, independente da fonte utilizada de matéria-prima. Ramadoss e Muthukumar (2015) encontraram percentuais de celulose recuperada em torno de 80 a 90% para bagaço de cana-de-açúcar, variando temperatura, tempo, concentração de peróxido (0,5 – 2% *v/v*) e de sais, como o $MnSO_4$.

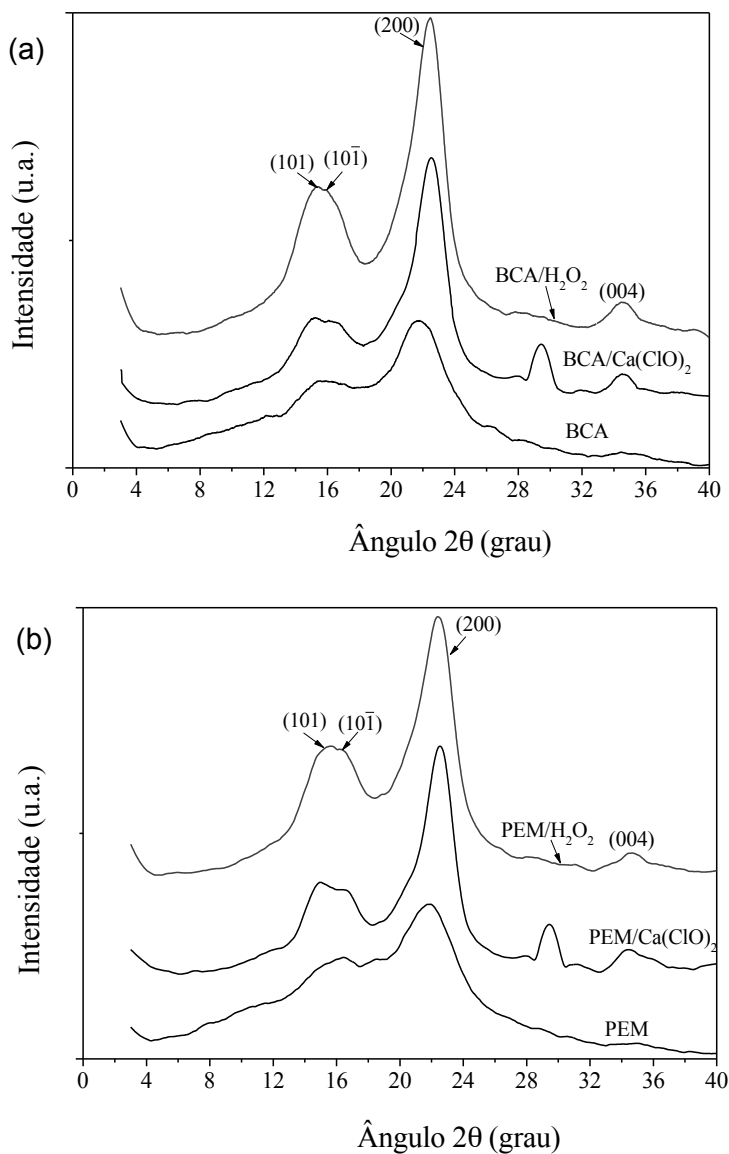
Tabela 4 - Percentual de celulose recuperada no processo de branqueamento.

Matéria-prima	Branqueamento	Celulose recuperada (%)
BCA	$H_2O_2/NaOH$	87 ± 2
	$Ca(ClO)_2/NaOH$	84 ± 1
PEM	$H_2O_2/NaOH$	78 ± 1
	$Ca(ClO)_2/NaOH$	79 ± 4

Fonte: desenvolvido pelo autor

Média \pm erro padrão da média

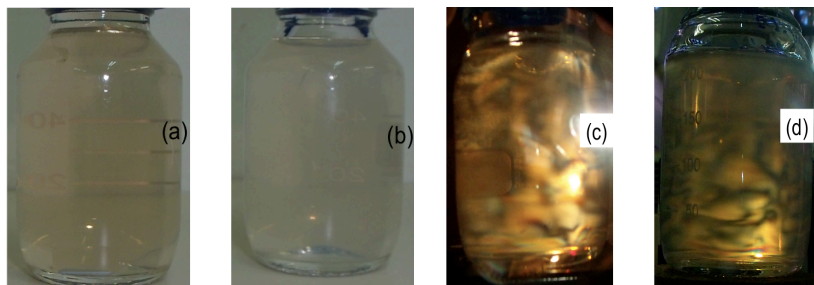
Figura 20 – Espectros de DRX para: (a) BCA e (b) PEM, para matéria-prima, tratados com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ e tratados com $\text{Ca}(\text{ClO})_2/\text{NaOH}$, conforme indicado na figura



4.1.3 Isolamento dos nanocristais de celulose

A Figura 21 mostra imagens de suspensões aquosas de nanocristais de celulose a 0,25% (*m/v*) obtidas por hidrólise ácida das matérias-primas branqueadas de (a) BCA e (b) PEM. A tonalidade levemente amarelada na suspensão de BCA se deve a presença de íons de ferro. Birrefringência em fluxo sob polarizadores cruzados (90°) indica preparação bem sucedida de suspensões dispersas de nanocristais de celulose de (c) BCA e (d) PEM. Esta birrefringência resulta da anisotropia devido a forma estrutural da celulose e da anisotropia resultante do alinhamento dos nanocristais sob fluxo, a determinada temperatura e concentração crítica (MOON et al., 2011).

Figura 21 - Fotografias de suspensões de nanocristais de celulose dispersos em água, obtidos com H_2SO_4 60% (*m/m*), a 55 °C, durante 75 min de reação: (a) BCA e (b) PEM. Domínios birrefringentes observados sob polarizadores cruzados para as suspensões de nanocristais: (c) BCA e (d) PEM.

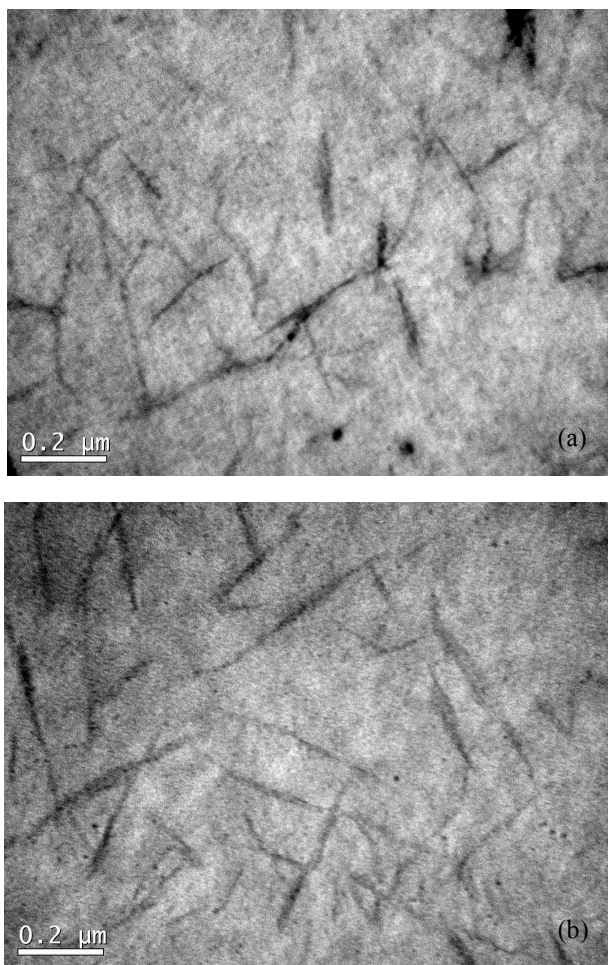


Fonte: desenvolvido pelo autor

As Figuras 22a e 22b apresentam as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), através das quais foram avaliadas as morfologias e as dimensões dos nanocristais de celulose dispersos em água. Em ambas as matérias-primas (BCA e PEM), os nanocristais de celulose apresentaram forma de bastonetes (acicular), característica de rigidez estrutural. Para BCA o comprimento médio (L) determinado por TEM foi de 230 ± 35 nm e o diâmetro médio (D) de 16 ± 3 nm, com razão de aspecto (L/D) de 15. Para a PEM, os valores determinados por TEM foram $L = 288 \pm 62$ nm e $D = 16 \pm 4$ nm, com L/D de 18. A forma acicular e as dimensões são semelhantes às descritas na literatura para NCC, com comprimentos em torno de 35 a 500 nm e diâmetros entre 3 e

15 nm (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; MOON et al., 2011). Mais especificamente para bagaço de cana-de-açúcar, Teixeira et al. (2011) obtiveram valores médios de comprimento e diâmetro de 255 ± 55 nm e 8 ± 3 nm, respectivamente, enquanto Mandal et al. (2011) relataram um comprimento mais curto (170 nm) e de maior diâmetro (35 nm).

Figura 22 - Micrografias obtidas por TEM para: (a) BCA e (b) PEM de nanocristais de celulose dispersas em água



Fonte: desenvolvido pelo autor

De Souza Lima et al. (2003) têm considerado as relações Broersma, utilizando o coeficiente de difusão translacional das partículas através de um fluido, obtido por espalhamento dinâmico de luz para calcular a função de autocorrelação, o que conduz à valores do comprimento aparente dos nanocristais de celulose. Assim, utilizando a técnica de DLS foram obtidos valores para os comprimentos aparentes dos NCC de $232,1 \pm 4,6$ nm e $242,0 \pm 15,0$ nm para o BCA e PEM, respectivamente, os quais concordam com os valores determinados por TEM.

Por outro lado, para NCC obtidos do BCA em condições mais severas de hidrólise, com H_2SO_4 65% (m/m), a 55°C , durante 75 min de reação, as dimensões obtidas por DLS foram de $167,3 \pm 2,4$ nm, mas com H_2SO_4 60% (m/m), a 55°C e tempos de hidrólise de 30 min e 300 min, os comprimentos foram de $292,6 \pm 14,6$ nm e $181,3 \pm 9,1$ nm, respectivamente. Estas observações indicam que variações nas condições de hidrólise, conforme demonstrado por Dong et al. (1998), alteram as dimensões dos NCC, aspectos de superfície, assim como seu rendimento. Portanto, é possível variar a relação de aspecto (L/D) e área superficial, que são características importantes dos nanocristais de celulose e torná-los de interesse para diferentes aplicações.

A estabilidade das suspensões aquosas de nanocristais de celulose foram analisadas pelo potencial zeta (ξ). Os valores medidos em intervalos de 6 meses são apresentados na Tabela 5. Os potenciais em torno de -64 mV, em meio aquoso neutro (pH entre 6,0 e 7,0) são indicativos de cargas negativas na superfície dos nanocristais, devido ao enxerto dos grupos sulfatos durante o processo de hidrólise da celulose (TEODORO et al., 2011; MATHEW et al., 2014). Estes grupos possibilitam a formação de suspensão coloidal cuja estabilidade é devido à repulsão eletrostática destas cargas superficiais (MATHEW et al., 2014). Segundo Greenwood (2003) potenciais acima de 30 mV (em módulo) são suficientes para uma boa estabilidade das suspensões.

Tabela 5 - Potencial Zeta (mV) ao longo do tempo dos nanocristais de celulose

Tempo de armazenamento (meses)	Potencial Zeta (mV)	
	BCA	PEM
0	-64,3 \pm 6,9	-65,2 \pm 7,8
6	-64,1 \pm 1,5	-64,1 \pm 0,7
12	-63,2 \pm 1,2	-65,6 \pm 4,5

Fonte: desenvolvido pelo autor

Média \pm erro padrão da média

A Tabela 6 apresenta os valores de rendimentos dos NCC isolados das matérias-primas branqueadas, após hidrólise ácida. Valores em torno de 60% da massa de celulose branqueada foram obtidos, mostrando que o processo utilizado para o isolamento de nanocristais tiveram uma boa eficiência, independente do processo de branqueamento das fibras ou da fonte utilizada de matéria-prima.

Tabela 6 - Rendimento obtido no isolamento dos nanocristais de celulose

Matéria-prima	Branqueamento	Rendimento (%)
BCA	H ₂ O ₂ /NaOH	60±3
	Ca(ClO) ₂ /NaOH	55±1
PEM	H ₂ O ₂ /NaOH	65±1
	Ca(ClO) ₂ /NaOH	60±1

Média ± erro padrão da média

Fonte: desenvolvido pelo autor

Na literatura encontram-se rendimentos diferentes de NCC, conforme as condições de hidrólise aplicadas em fibras vegetais. Correa (2010) realizando hidrólise de fibras de curaua com H₂SO₄ 60% (v/v), a 45 °C durante 75 min, obteve rendimentos de NCC acima de 70% e Taipina (2012) utilizando a mesma espécie de fibra obteve rendimento de 65% de NCC. Por outro lado, Bondeson, Mathew e Oksman (2006) realizaram hidrólise com H₂SO₄ 63,5% (m/m), 10:1 (v/m) solução/matéria-prima, durante 2h e obtiveram rendimento de 30% de NCC. Dong et al. (1998) relataram rendimentos entre 35% e 48% ao variar as condições de hidrólise (H₂SO₄ 64% (m/m), a temperaturas de 26°C a 65°C e tempos de reação entre 0,25 h e 18 h. Mathew et al. (2014) trabalhando com resíduos de madeira pós produção de etanol, após branqueamento e hidrólise ácida, obtiveram 46% de rendimento de NCC. Por outro lado, Oksman et al. (2011) utilizando a mesma matéria-prima e procedimento otimizado de hidrólise ácida empregado por Bondeson, Mathew e Oksman (2006) obtiveram rendimento de 93% de NCC. Nesse sentido, também foram realizados experimentos prévios em condições mais severas, com H₂SO₄ 65% (m/m), a 55 °C, durante 75 min de reação e H₂SO₄ 60% (m/m), a de 55 °C, durante 300 min e foi obtido rendimento de 30%, em ambas as condições. Entretanto, as suspensões ficaram com coloração escura, indicando carbonização das cadeias de celulose e formação de produtos furfurais e derivados, devido a reação com ácido sulfúrico durante seu processo de hidrólise.

4.2. TROCA DO MEIO DISPERSIVO DOS NCC

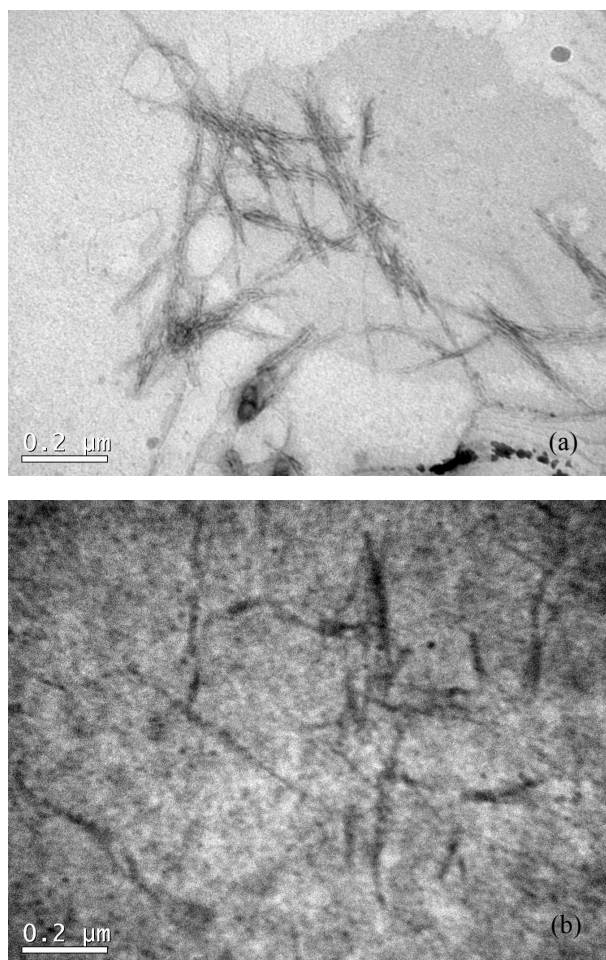
As Figuras 23a e 23b apresentam as micrografias de TEM dos NCC dispersos em dimetilformamida (DMF), para BCA e PEM, respectivamente. Os nanocristais de celulose apresentaram-se dispersos, com morfologia acicular, comprimentos (L) iguais a 240 ± 61 nm e 245 ± 80 nm e diâmetros (D) iguais a 16 ± 5 nm e 18 ± 6 nm, para BCA e para a PEM, respectivamente. Estas dimensões dos NCC, estão em concordância com os valores obtidos por DLS de 240 ± 26 para o BCA e de 250 ± 8 para o PEM em dimetilformamida.

O procedimento de troca de solvente mostrou-se efetivo e adequado para manutenção da dispersão dos NCC. O método utilizado é simples e barato, sendo indicado que a mistura solvente não seja azeotrópica e que tenha considerável diferença entre as temperaturas de ebulição dos solventes, tornando eficiente a retirada da água por destilação fracionada. A principal vantagem deste método é a manutenção da fase líquida de dispersão dos nanocristais de celulose, evitando a aproximação das nanopartículas com a retirada do meio líquido e a consequente aglomeração dos nanocristais devido a sua elevada área superficial específica.

Na literatura encontram-se exemplos em que foi realizado a mudança do meio dispersivo através de processo de liofilização de suspensões e redispersão das nanopartículas em outro meio dispersivo. Peterson et al. (2007) e Pei, Zhou e Berglund (2010) relataram que ao liofilizar suspensões de NCC em meio aquoso formam-se flocos de difícil dispersão em clorofórmio e THF. Viet et al. (2007) liofilizaram suspensões de NCC/água e posterior dispersão em dimetilformamida e dimetilsulfóxido, com manutenção dos agregados na suspensão. Kamal et al. (2015) utilizaram liofilização, pulverização e pulverização-liofilização de suspensões NCC e no processo de redissolução dos NCC em solvente não-aquosos observaram a presença de aglomerados com tamanho maior que 1 μ m. O uso de surfactantes nas suspensões de NCC, seguido de liofilização e redispersão em outro meio dispersivo, mostrou melhora na redispersão em relação aos processos sem surfactantes. No entanto, segundo estudos de Peterson et al. (2007) uma grande quantidade de surfactantes são necessárias para manter a estabilidade da suspensão devido a elevada área superficial específica dos nanocristais, além disso, conforme observado por Bondeson e Oksman (jan. 2007) os surfactantes adicionados aos NCC podem causar

a degradação e aumentam a porosidade das matrizes poliméricas. Por outro lado, procedimento de troca do meio dispersivo por centrifugação, tal como realizado por Yu et al. (2012) utilizou sucessivas etapas para ser efetuado, tornando o processo dispendioso. Portanto, o procedimento troca de meio dispersivo utilizado neste trabalho mostra-se vantajoso em aspectos relativo a outros processos descritos na literatura.

Figura 23 - Micrografias TEM de nanocristais de celulose de dispersas em DMF (a) BCA e (b) PEM



Fonte: desenvolvido pelo autor

4.3. NANOCOMPÓSITOS PLA/NCC

Os nanocristais de celulose obtidos das diferentes matérias-primas, bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e palha de espiga de milho (PEM), apresentaram características semelhantes de morfologia (aciculares), valores próximos de dimensões (comprimento e diâmetro) em ordem nanométrica, com semelhança de razão de aspecto. Essas características apresentadas foram independentes do processo de branqueamento utilizado e do processo de hidrólise nas fibras de celulose, para ambas as matérias-primas. No mesmo sentido, o processo de troca de meio dispersivo mostrou-se efetivo para os nanocristais de celulose obtidos de ambas as matérias-primas, BCA e PEM, respectivamente. Dado as semelhanças de resultados para BCA e PEM, escolheu-se os nanocristais obtidos do BCA, para continuidade no estudo de incorporação de nanocristais de celulose à matriz polimérica do PLA.

A incorporação de nanocristais de celulose ao poli(ácido láctico) teve por finalidade verificar as características físico-químicas dos nanocompósitos dos PLA/NCC e a influência nas propriedades mecânicas e de barreira.

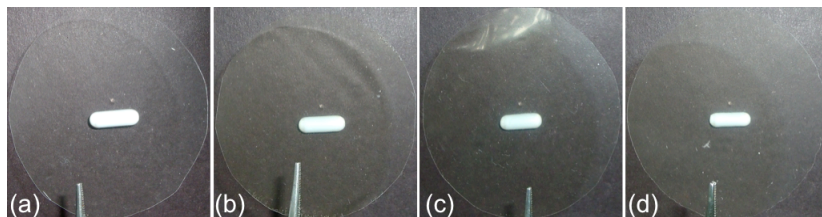
4.3.1 Caracterização dos nanocompósitos PLA/NCC

As propriedades térmicas dos nanocompósitos PLA/NCC conformados por prensagem a quente e resfriadas à temperatura ambiente (denotados como PLA₂₅), conforme descrito nos materiais e métodos, foram analisadas por DSC, avaliadas as características visuais dos filmes, a permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas como módulo de Young (E), tensão na ruptura (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R).

A Figura 24 mostra a aparência visual da superfície dos filmes de PLA e nanocompósitos de PLA/NCC. Como esperado os filmes de PLA apresentam-se incolores e transparentes, o que está associado ao baixo grau de cristalinidade, conforme mostrado na Tabela 7. Entretanto, filmes com nanocristais de celulose, apesar de transparentes, apresentam coloração levemente amarelada, tendência que aumenta com o aumento do teor de nanocristais de celulose. Essa coloração se deve, provavelmente, a presença de íons de ferro junto aos nanocristais de

celulose oriundo de bagaço de cana-de-açúcar. A presença de ferro foi comprovada por análise química qualitativa das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 24 – Fotografias dos filmes de PLA (a) e nanocompósitos PLA/CNC 1% (b), PLA/CNC 3% (c), PLA/CNC 5% (d).



Fonte: desenvolvido pelo autor

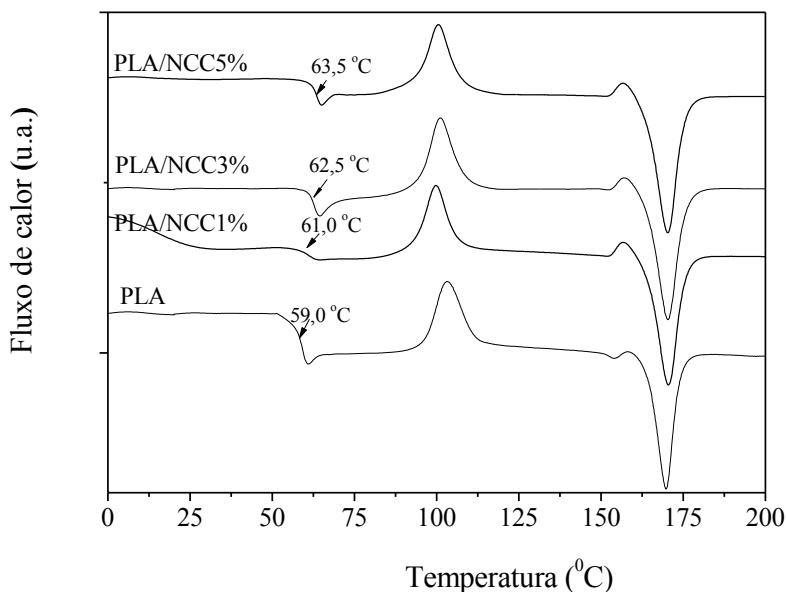
A Tabela 7 e a Figura 25 apresentam os resultados obtidos por DSC, no intervalo de temperaturas entre 0 °C e 200 °C, para o PLA puro e nanocompósitos de PLA/NCC. Pode ser observado que as temperaturas de transição vítrea (T_g) mantiveram inalterados com o aumento da concentração de NCC, concordante com os estudos de Fortunati et al. (2014) e Camarero-Espinosa et al. (2015). Isto sugere que os nanocristais poderiam estar promovendo algum efeito de ancoramento, mas sem produzir interações fortes o suficiente para atuar de forma mais incisiva na mobilidade das cadeias poliméricas associadas com a transição vítrea.

Tabela 7 - Propriedades térmicas e grau de cristalinidade para o PLA e nanocompósitos PLA/NCC

Amostra	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	59,0	103,0	29,2	169,8	34,7	5,5
PLA/NCC 1%	61,0	100,0	28,3	170,4	34,8	6,5
PLA/NCC 3%	62,5	101,0	28,2	170,4	36,0	7,8
PLA/NCC 5%	63,5	100,0	27,0	170,2	35,0	9,3

Fonte: desenvolvido pelo autor

Figura 25 – Curvas de DSC para o PLA puro e nanocompósitos de PLA/NCC



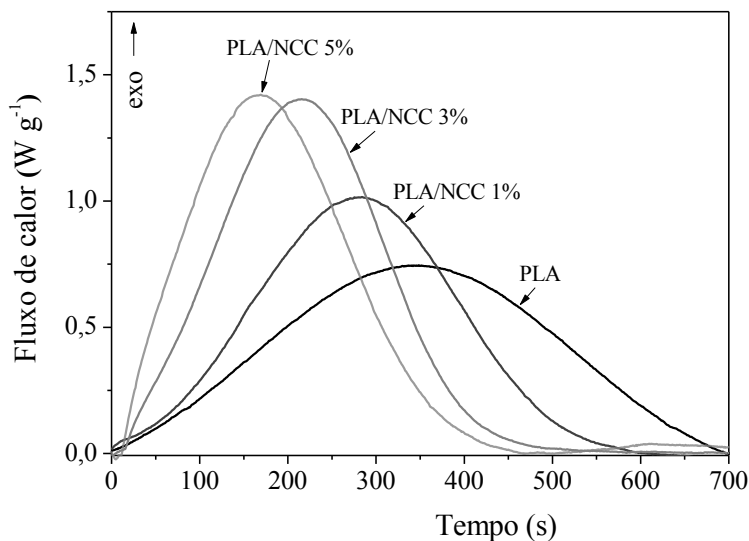
Fonte: desenvolvido pelo autor

Conforme resultados apresentados na Tabela 7, a temperatura de cristalização (T_c) também se manteve inalterada com a adição da NCC na matriz do PLA. No mesmo sentido, os valores das temperaturas de fusão (T_m) do PLA puro e nos nanocompósitos não variaram com a adição e aumento dos teores de NCC na matriz do PLA. O baixo grau de cristalinidade do PLA se deve ao fato dos filmes terem sido rapidamente resfriados até a temperatura ambiente, obtendo-se filmes predominantemente amorfos de PLA (denotados como PLA₂₅). Entretanto, o grau de cristalinidade tende a aumentar com a presença e com o aumento do teor de nanocristais de celulose, em concordância com os resultados reportados por Pei, Zhou e Berglund (2010); Liu, Yuan e Bhattacharyya (2012); Espino-Pérez et al. (2013) e Fortunati et al. (2014), sugerindo que os nanocristais de celulose podem atuar como agentes de nucleação de esferulitos na matriz polimérica do PLA.

4.3.2 Cinética de cristalização

As curvas de DSC (Figura 26) obtidas a temperatura constante (130 °C) mostram os picos de cristalização para o PLA puro e nanocompósitos de PLA/NCC. Na Figura 26 também pode ser observado que o tempo necessário para atingir a taxa máxima de cristalização diminui à medida que aumenta o teor de NCC, o que sugere que os nanocristais de celulose podem atuar na cinética de cristalização.

Figura 26 - Isotermas de cristalização para o PLA puro e nanocompósitos de PLA/NCC com diferentes composições

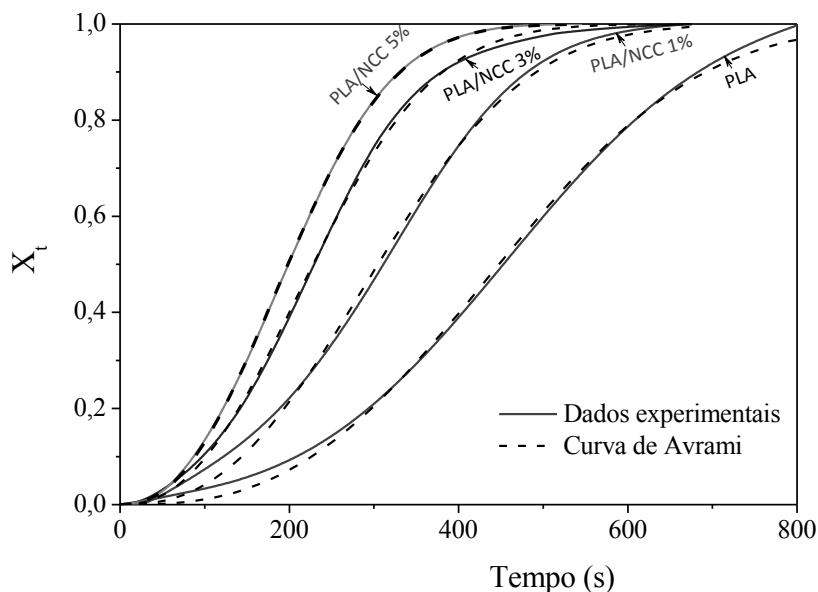


Fonte: desenvolvido pelo autor

A partir dos dados experimentais fornecidos pelas curvas DSC, por integração, pôde-se obter o grau de cristalinidade em função do tempo ($X_c^t \times t$). Pela razão do grau de cristalinidade em cada ponto (X_c^t) pelo grau de cristalinidade final do processo de cristalização (X_c^∞)

resultou na fração cristalizada em relação ao grau de cristalinidade final (X_t) em função do tempo para cristalização (Figura 27), que foram ajustados utilizando a equação de Avrami, a fim de se obter os parâmetros cinéticos (K e n), mostrados na Tabela 8.

Figura 27 - Gráficos de Avrami para o PLA puro e nanocompósitos de PLA/CNC com diferentes composições



Fonte: desenvolvido pelo autor

Tabela 8 - Parâmetros de Avrami relativos a cinética de cristalização isotérmica do PLA e PLA/NCC

Amostra	$K \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	n
PLA	1,95	2,70
PLA/NCC 1%	2,84	2,51
PLA/ NCC 3%	3,75	2,34
PLA/NCC 5%	4,31	2,34

Fonte: desenvolvido pelo autor

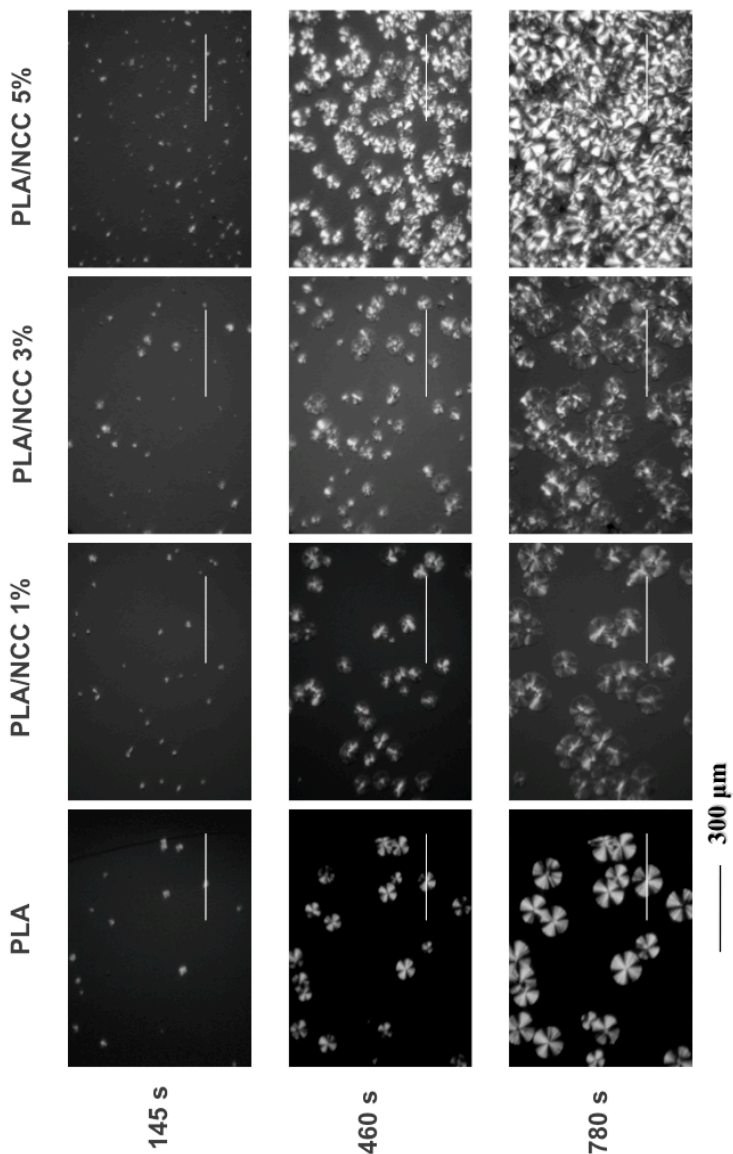
O parâmetro K tem significado físico e expressa a taxa do processo de cristalização como função das taxas de nucleação e de crescimento dos cristais. Observou-se uma elevação significativa no valor do parâmetro K quando o teor do NCC foi aumentado, o que indica que um aumento no teor de nanocristais é suficiente para acelerar o processo de cristalização. Entretanto, com base neste parâmetro, não é possível afirmar se os nanocristais de celulose são mais eficazes como agentes de nucleação ou se têm efeito unicamente sobre a taxa de crescimento.

O expoente n de Avrami correlaciona-se com o mecanismo de nucleação e com as dimensões de crescimento dos cristais (OZAWA, 1970). De acordo com Wenig, Fiedel e Scholl (1990) decréscimos no expoente n de Avrami em uma unidade podem ser associados a uma mudança de nucleação térmica para atérmica. Decréscimos no parâmetro n podem refletir mudanças para um mecanismo de nucleação atérmica heterogênea (CEBE; HSIAO, 1996). Valores intermediários de n podem ser associados com uma combinação de mecanismos, uma vez que a nucleação heterogênea torna-se mais ou menos frequente com um aumento de núcleos heterogêneos, isto é, a medida que aumenta o teor de nanocristais, até à saturação (3%). Acima de 3% de nanocristais de celulose no PLA não se observaram mudanças no expoente n de Avrami.

Para verificar se a presença de nanocristais acelera o processo de cristalização devido a apenas o efeito de nucleação, ou se deve ao efeito do crescimento dos esferulitos do polímero, microscopia óptica com luz polarizada (Figura 28) foi realizada, sob as mesmas condições isotérmicas da cinética de cristalização, de modo a avaliar o crescimento dos esferulitos do poli(ácido láctico) nas diferentes composições PLA/NCC e no PLA sem NCC.

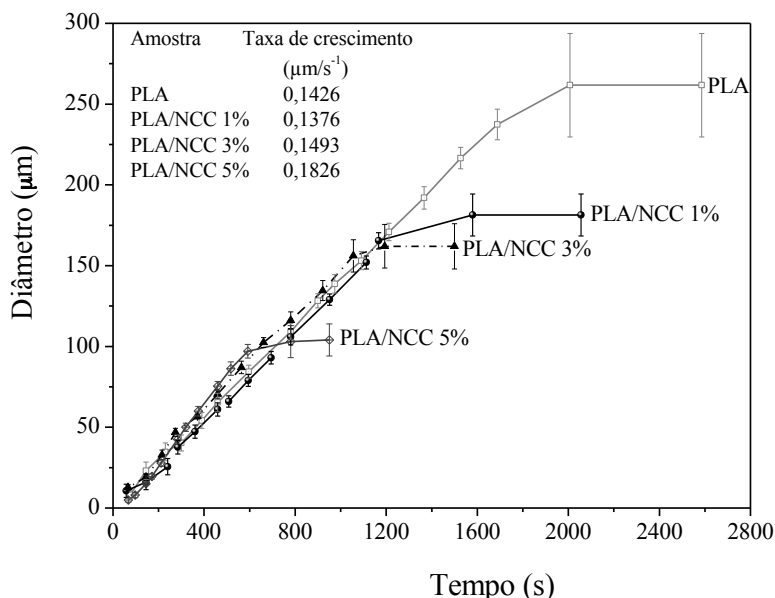
Os diâmetros dos esferulitos foram medidos e estão representados graficamente em função do tempo na Figura 29, onde a seção linear representa o crescimento livre dos esferulitos, ou seja, antes de haver o encontro entre esferulitos. Com base na seção linear da curva é possível determinar a taxa de crescimento. Nenhuma mudança significativa foi observada na taxa de crescimento dos esferulitos, em concordância com os resultados apresentados por Samir et al. (2004) para o sistema POE/NCC e, a diferença entre as declividades das curvas, para o PLA e nanocompósitos PLA/NCC está dentro do desvio padrão dos tamanhos medidos dos esferulitos.

Figura 28 - Micrografias ópticas sob luz polarizada obtidas durante a cristalização isotérmica do PLA e nanocompósitos PLA/NCC em diferentes intervalos de tempo.



Fonte: desenvolvido pelo autor

Figura 29 – Evolução do diâmetro de esferulitos em função do tempo. A taxa de crescimento representa a secção linear da curva antes dos esferulitos se tocarem



Fonte: desenvolvido pelo autor

Como pode ser observada na Figura 29 a presença de nanocristais de celulose não têm efeito significativo sobre a taxa de crescimento. Entretanto, o aumento no parâmetro K de Avrami pode ser associado com um aumento no número de núcleos de cristalização observado na Figura 28, devido à presença de nanocristais de celulose. Isto sugere que o aumento da taxa de cristalização está associado unicamente ao efeito da nucleação no PLA, devido aos nanocristais.

Os graus de cristalinidade apresentados na Tabela 9 mostram que há uma redução no grau de cristalinidade com o aumento do teor de NCC, concordante com os resultados mostrados por Samir et al. (2004) para o sistema POE/NCC e Yu et al. (2012) para PHBV/NCC.

O aumento do número de núcleos de cristalização devido à adição de NCC na matriz PLA, induz a formação de esferulitos com dimensões menores. Como consequência, o número de esferulitos por área da matriz aumenta com o teor de NCC.

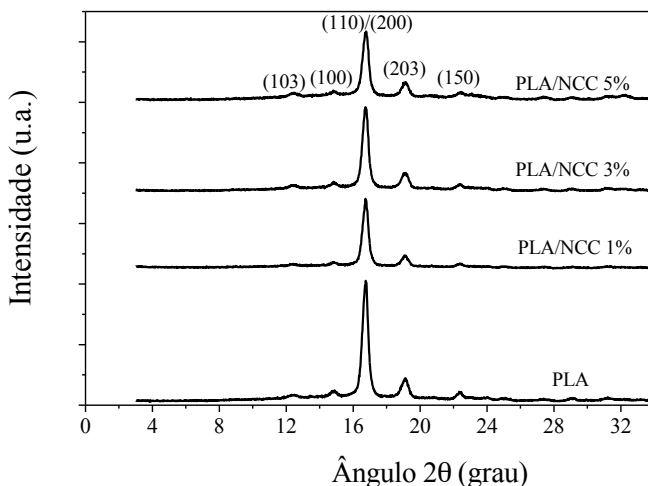
Tabela 9 - Grau de cristalinidade percentual relativos a cinética de cristalização isotérmica do PLA e PLA/NCC

Amostra	X_c^∞ (%)
PLA	74
PLA/NCC 1%	71
PLA/ NCC 3%	60
PLA/NCC 5%	57

Fonte: desenvolvido pelo autor

A Figura 30 mostra os padrões de difração de raios-X para o PLA e nanocompósitos PLA/NCC, preparados isotermicamente a 130 °C. Pode-se observar que o mesmo conjunto de ângulos 2θ em 12,5°; 14,8°; 16,8°; 19,1° e 22,3° aparecem em todas as amostras, as quais se relacionam com as famílias dos planos cristalinos: (103), (100), (110)/(200), (203) e (015), em acordo com os resultados reportados por outros autores (PAN et al., 2009; LAI, 2011). Isto fornece evidências da presença de uma única fase cristalina, identificada como fase α , com os mesmos parâmetros de rede característicos da célula unitária ortorrômbica, para o PLA e nanocompósitos PLA/NCC investigados neste estudo.

Figura 30 – Padrões de difração de raios-X para amostras de PLA e nanocompósitos PLA/NCC após cristalização isotérmica a 130 °C



Fonte: desenvolvido pelo autor

4.3.3 Permeabilidade ao vapor d'água em filmes

A Tabela 10 apresenta valores médios da permeabilidade ao vapor d'água para filmes de PLA e nanocompósitos PLA/NCC com matriz de PLA predominantemente amorfo⁴ (PLA₂₅) e com matriz de PLA com alto grau de cristalinidade⁵ (PLA₁₃₀).

Os filmes de matriz de PLA predominantemente amorfo apresentam permeabilidade ao vapor d'água de $2,50 \times 10^{-14} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, com redução para $1,4 \times 10^{-14} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ quando adicionado NCC na matriz de PLA, com diferenças significativas ($p < 0,05$). Por outro lado, os nanocompósitos na composição mássica de NCC estudada de 1% a 5% mostraram valores de P_{VA} da mesma ordem de grandeza. A Figura 31 apresenta gráfico destes valores da permeabilidade ao vapor d'água em função da percentagem mássica de nanocristais de celulose.

Tabela 10 - Permeabilidade ao vapor de água em filmes predominantemente amorfos de PLA e nanocompósitos PLA/NCC e, filmes com alto grau de cristalinidade de PLA com e sem nanocristais

Filmes	PLA ₂₅ ($P_{VA} \times 10^{14} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	PLA ₁₃₀ ($P_{VA} \times 10^{14} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
PLA	$2,50 \pm 0,13^a$	$0,47 \pm 0,04^c$
PLA/NCC 1%	$1,52 \pm 0,07^b$	
PLA/ NCC 3%	$1,41 \pm 0,06^b$	$0,46 \pm 0,03^c$
PLA/ NCC 5%	$1,24 \pm 0,04^b$	

Média \pm erro padrão da média. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias, pelo teste de Tukey.

Fonte: desenvolvido pelo autor

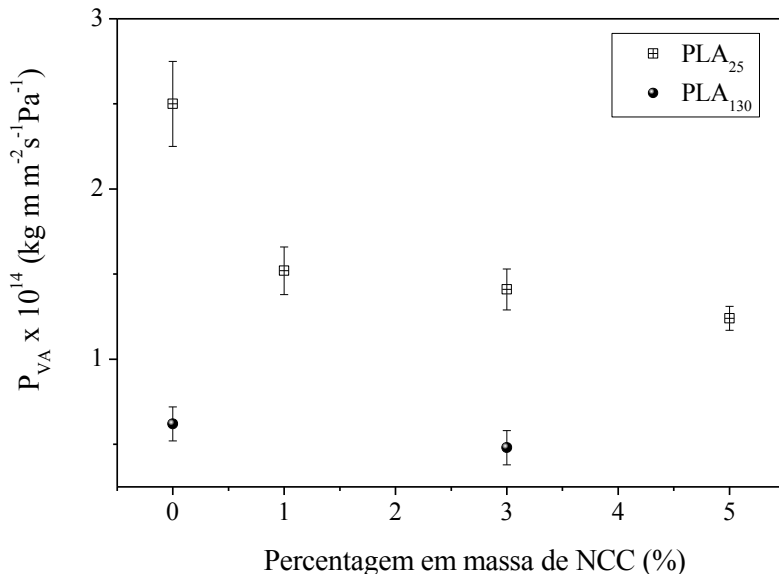
Estudos da literatura para nanocompósitos de PLA/nanoargilas e de PLA/NCC mostraram comportamento análogo, ou seja, redução da permeabilidade ao vapor d'água nos nanocompósitos em relação à matriz. Auras et al. (2003) obtiveram valores de permeabilidades entre $1,5 \times 10^{-14}$ à $2,0 \times 10^{-14} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para amostras de PLA com

⁴ Filmes de matriz PLA rapidamente resfriados à 25 °C, denotados como PLA₂₅, com baixo grau de cristalinidade, conforme Tabela 7.

⁵ Filmes de matriz PLA mantidas à 130 °C durante 60 min, denotados como PLA₁₃₀.

diferentes composições isoméricas na faixa de temperatura de 10 a 37 °C. Rhim, Hong e Ha (2009), estudando compósitos de PLA/nanoargilas em composições de 0 à 15% (*m/m*), obtiveram valores de permeabilidade ao vapor d'água entre $1,8 \times 10^{-14}$ à $0,6 \times 10^{-14} \text{ kg m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Sanchez-Garcia e Lagaron (2010) estudando o sistema PLA/NCC em composições de 0 à 5% (*m/m*) de NCC determinaram permeabilidades entre $2,3 \times 10^{-14}$ à $0,4 \times 10^{-14} \text{ kg m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ e Fortunati et al. (2012) para o mesmo sistema, para mesma composição mássica de NCC obtiveram valores entre $1,04 \times 10^{-14}$ à $0,99 \times 10^{-14} \text{ kg m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Entretanto, Espino-Perez et. al. (2013) obtiveram valores das permeabilidades ao vapor d'água de filmes de nanocompósitos de PLA/NCC entre 2,2 e $6,5 \times 10^{-14} \text{ kg m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, para percentagens mássicas de NCC entre 0 e 15%, diferentemente dos resultados obtidos neste trabalho e dos demais autores citados.

Figura 31 – Gráfico mostrando o comportamento das permeabilidade ao vapor de água em filmes PLA₂₅ em função do teor de NCC e filmes PLA₁₃₀ com e sem nanocristais



Fonte: desenvolvido pelo autor

Os nanocompósitos com a matriz de PLA predominantemente amorfo (PLA₂₅) apresentaram valores de permeabilidade ao vapor similares independente da concentração dos NCC utilizada. Em função desse comportamento foi determinado o valor da permeabilidade para filme de nanocompósito com matriz PLA predominantemente cristalina (PLA₁₃₀) somente para a composição mássica de 3% de NCC. Observou-se que os filmes com e sem NCC de matriz de PLA₁₃₀ não apresentaram diferenças significativas na permeabilidade ao vapor d'água, sugerindo que o efeito de cristalinidade é preponderante em relação à presença de nanocristais de celulose.

Entretanto, entre as amostras de filmes de PLA com alto grau de cristalinidade (PLA₁₃₀) e as amostras de filmes de matriz de PLA predominantemente amorfos (PLA₂₅) ocorreram diferenças significativas ($p < 0,05$) nos valores das permeabilidades, independente da presença de nanocristais. O aumento do grau de cristalinidade do PLA reduz a permeabilidade ao vapor de água, em concordância com os estudos de Tsuji et al. (2006), o qual mostraram que a permeabilidade do vapor de água é fortemente influenciada por meio das diferenças no grau de cristalinidade na matriz polimérica. De acordo com Gorrasí et al. (2003), as regiões cristalinas dos polímeros são impermeáveis às moléculas de água, deixando o caminho mais tortuoso para as moléculas em difusão.

4.3.4 Propriedades mecânicas dos filmes

A Tabela 11 apresenta os valores de tensão na ruptura (σ_R), deformação na ruptura (ϵ_R) e módulo de Young (E). A presença de nanocristais de celulose levou a redução da tensão na ruptura e da deformação na ruptura, independente da quantidade de nanocristais de celulose presentes, com diferenças significativas ($p < 0,05$) em relação à matriz de PLA. Contudo, induziram a um aumento no módulo de Young, passando de 2.071 ± 53 para 2.427 ± 50 quando da adição de 5% de NCC, cujas médias são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

O módulo de Young é uma relação entre a tensão e a deformação de um material na região de deformação elástica e o aumento nos valores do módulo com a adição de NCC se deve ao fato de que na medida que a tensão reduz a deformação proporcionalmente sofre maior redução. Embora a presença de nanocristais de celulose na matriz de PLA tenha aumentado o módulo de Young, ocorreu uma redução na

tensão e deformação de ruptura, sugerindo que os NCC não atuam como reforço.

O aumento do grau de cristalinidade nos nanocompósitos de PLA/NCC com o aumento da percentagem mássica de NCC, conforme visto na Tabela 7, pode contribuir para o aumento na rigidez. Estudos de Sarasua et al. (2005) e Hossain et al. (2014) mostraram uma correlação entre o aumento do módulo de Young e aumento do grau de cristalinidade.

A redução na tensão na ruptura e deformação na ruptura com a adição de NCC em matriz polimérica é afetada pela fração de volume do reforço adicionado, pela dispersão na matriz e interação entre o reforço e a matriz. Nanocristais de celulose poderiam causar substancial elevação de tensões locais e, conseqüente ruptura, reduzindo os valores de deformação (FORTUNATI et al., 2014). Por outro lado, a redução na deformação na ruptura possui uma correlação direta com o aumento da cristalinidade e redução da massa molar, segundo estudos de Tsuji (2005) e Rassalet et al. (2014).

Tabela 11 - Propriedades mecânicas: módulo de Young (E), tensão na ruptura (σ_R) e deformação na ruptura (ϵ_R), à temperatura ambiente, de PLA e nanocompósitos PLA/NCC com matriz de PLA predominantemente amorfo

Filmes	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	E (MPa)
PLA	25,4 ± 3,6 ^a	2,3 ± 0,2 ^a	2 071 ± 53 ^a
PLA/NCC 1%	14,2 ± 2,1 ^b	0,9 ± 0,1 ^b	2 152 ± 34 ^{a,b}
PLA/ NCC 3%	11,0 ± 1,9 ^b	0,6 ± 0,1 ^b	2 293 ± 36 ^{b,c}
PLA/ NCC 5%	14,6 ± 3,0 ^b	0,9 ± 0,2 ^b	2 427 ± 50 ^c

Média ± erro padrão da média. Em cada coluna, as médias seguidas por diferentes letras minúsculas diferem significativamente ($p < 0,05$) entre si pelo teste de Tukey.

Fonte: desenvolvido pelo autor

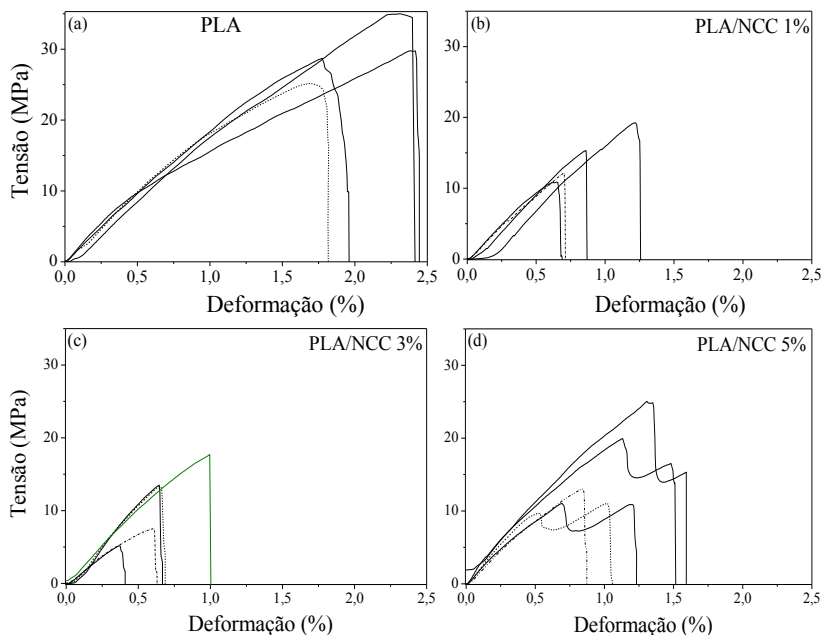
A Figura 32 *a*, *b*, *c* e *d* apresenta as curvas de tensão versus deformação percentual para a matriz de PLA e nanocompósitos PLA/NCC nas percentagens mássicas de 1%, 3% e 5%, respectivamente. As curvas de tensão/deformação para a matriz de PLA,

PLA/NCC 1% e PLA/NCC 3% apresentaram mesmas características, apenas com mudanças nos valores de tensão e deformação devido a presença dos nanocristais de celulose, conforme esperado. Entretanto, as curvas de tensão/deformação para amostras de PLA/NCC 5% apresentaram comportamento diferente, bem como mudanças nos valores da variação de tensão e de deformação em relação aos nanocompósitos PLA/NCC 1% e PLA/NCC 3%. As curvas de tensão/deformação (Figura 32 *d*) para os corpos de prova avaliados apresentaram diferença entre a tensão na ruptura e a tensão de escoamento, representado por uma queda na tensão máxima, seguida de uma recuperação da resistência à deformação, com consequente aumento da tensão na ruptura e deformação na ruptura do material. Este comportamento pode estar associado ao fato que nesta composição PLA/NCC ocorre uma mudança no mecanismo de deformação do nanocompósito, devido ao aumento do teor de nanocristais de celulose na matriz PLA, facilitando o escoamento das macromoléculas. Samir et al. (2005) estudando nanocompósitos de poli(óxido etileno)/NCC observaram deformação do corpo de prova com leve decaimento da tensão aplicada após a tensão de escoamento. Tal comportamento foi atribuído à formação de uma estrutura de rede, acima de um limiar de percolação entre nanocristais de celulose a partir de um determinado teor na matriz polimérica, resultante da ligação de hidrogênio entre os NCC. Segundo estes autores, esta rede de percolação modifica a resistência do material, após o limite de resistência inerente à matriz polimérica, induzindo variações na tensão na ruptura e deformação na ruptura. De acordo com Favier, Chanzy e Cavaillé (1995), Dubief et al. (1999) e Dufresne (2006) o limiar de percolação (v_p), relacionado como fração em volume (nanopartículas/matriz), pode ser descrito a partir da razão de aspecto (L/D) de nanopartículas aciculares, tais como os nanocristais de celulose, conforme a equação (7).

$$v_p = \frac{0,7}{L/D} \quad (7)$$

Considerando que os nanocristais de celulose do bagaço de cana-de-açúcar apresentaram uma relação de aspecto igual a 15, o limiar de percolação (v_p) corresponde ao valor em percentagem de 4,7. Valor este próximo à fração de NCC adicionada neste nanocompósito indicando que pode ter atingido o limiar de percolação uma vez que foi observado mudança de mecanismo de deformação do nanocompósito.

Figura 32 – Curvas de tensão versus deformação de filmes predominantemente amorfos de PLA e dos nanocompósitos PLA/NCC 1%, 3% e 5%



Fonte: desenvolvido pelo autor

4.4. BLENIDAS TPS/PLA REVESTIDAS COM FILMES PLA E PLA/NCC

O uso de blendas TPS/PLA é uma opção para melhorar a relação custo-benefício em relação ao PLA puro. Entretanto, uma maneira de modificar certas propriedades destas blendas é através da aplicação de um revestimento de polímero hidrofóbico na superfície dos laminados das blendas TPS/PLA. Vários trabalhos com blendas TPS/PLA têm sido desenvolvidos pelo Grupo de Estudo em Materiais Poliméricos (POLIMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina. As blendas TPS/PLA utilizadas foram otimizadas em experimentos anteriores por MÜLLER et al. (2012).

4.4.1 Permeabilidade ao vapor d'água nos laminados

A Tabela 12 e a Figura 33 apresentam os resultados obtidos para permeabilidades ao vapor de água (P_{VA}) em laminados de blendas TPS/PLA com e sem revestimento de filmes de PLA ou de filmes de nanocompósitos PLA/NCC com 1%, 3% e 5% (*m/m*) de NCC. Nas blendas sem revestimento os valores das permeabilidades ao vapor d'água foram de $13,59 \times 10^{-14} \text{ kg m m}^{-2} \text{ s}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$, concordante com os valores obtidos por Müller, Pires e Yamashita (2012) para o mesmo sistema. Por outro lado, para as blendas TPS/PLA revestidas com filmes de matriz PLA ou PLA/NCC os valores das permeabilidades ao vapor de água variaram de $2,58 \times 10^{-14} \text{ kg m m}^{-2} \text{ s}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ a $1,35 \times 10^{-14} \text{ kg m m}^{-2} \text{ s}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$, os quais são significativamente menores ($p < 0,05$) do que as blendas sem revestimento.

Estudos têm mostrado que filmes e laminados hidrofílicos ao serem revestidos por filmes de outro polímero de menor permeabilidade, reduz a permeabilidade ao vapor de água, tais como, filmes de amido revestidos com quitosana (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006); laminados de blendas TPS/PLA revestidos com quitosana (SOARES et al. (2013), laminados de celulose, revestidos com PHB (CYRAS; SOLEDAD; VÁZQUEZ, 2009).

Tabela 12 - Permeabilidade ao vapor de água (P_{VA}) em laminados de TPS/PLA com e sem revestimento de filmes PLA/NCC

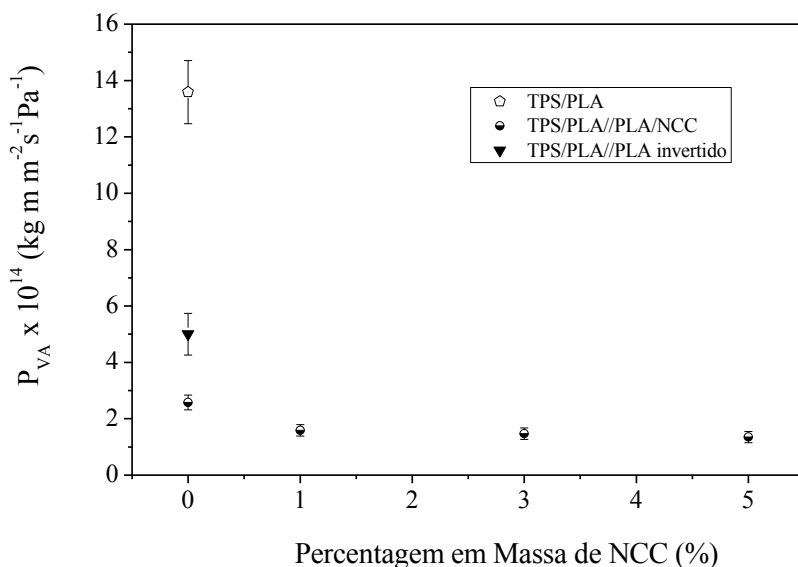
Amostras	$P_{VA} \times 10^{14}$ ($\text{kg m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
TPS/PLA	$13,59 \pm 0,24^a$
TPS/PLA//PLA	$2,58 \pm 0,15^b$
TPS/PLA//PLA/NCC 1%	$1,59 \pm 0,03^{b,c}$
TPS/PLA//PLA/NCC 3%	$1,47 \pm 0,02^{c,d}$
TPS/PLA//PLA/NCC 5%	$1,35 \pm 0,02^c$
PLA//TPS/PLA	$5,00 \pm 0,43^e$

Média \pm erro padrão da média. Médias seguidas por diferentes letras minúsculas, diferem significativamente ($p < 0,05$) entre si pelo teste de Tukey.

Fonte: desenvolvido pelo autor

Os valores das permeabilidades ao vapor d'água das blendas revestidas com filmes de matriz PLA ou PLA/NCC foram semelhantes aos valores dos filmes de PLA e nanocompósitos (Tabela 10), indicando que os filmes de revestimento limitam a permeabilidade de vapor d'água. O processo de permeação de moléculas de água através dos laminados TPS/PLA ocorre pelos efeitos simultâneos de solubilização e de difusão das moléculas de água na matriz polimérica. Assim, uma redução na permeabilidade para os laminados revestidos com matriz PLA era esperado, devido a uma redução na solubilidade e coeficientes de difusão, uma vez que o PLA tem um caráter hidrofóbico.

Figura 33 – Permeabilidade ao vapor de água em laminados de blendas TPS/PLA com e sem revestimento de filmes PLA e nanocompósitos PLA/NCC com 1%, 3% e 5% (*m/m*) de NCC



Fonte: desenvolvido pelo autor

Uma mudança no procedimento experimental descrito anteriormente foi utilizada para avaliação do processo de permeação de vapores d'água através das blendas TPS/PLA revestida com filmes de PLA. Para tanto, a blenda revestida com filme foi colocada na capsula

de difusão de modo que a superfície recoberta com o filme de PLA fosse exposta ao meio com menor UR (2%) e a superfície da blenda sem revestimento para o meio com maior UR (75%). O valor médio de permeabilidade ao vapor d'água foi de $5,0 \times 10^{-14} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$. O aumento deste valor em relação a mesma amostra com a superfície do filme de PLA direcionado para a região com maior UR está relacionado com o processo de difusão. No ensaio em que face revestida foi exposta ao ambiente de maior umidade relativa, o filme hidrofóbico reduziu a permeabilidade, devido aos seus menores coeficientes de difusão e de solubilidade. Na situação inversa, a blenda dado seu caráter hidrofílico, possui maior coeficiente de solubilidade do que aquele da matriz PLA, o que provavelmente influenciou a permeação do vapor através das interfaces. A barreira encontrada devido ao filme de matriz PLA, de menor permeabilidade, promove concentração de água na interface laminado-filme, aumentando o gradiente de umidade em relação à interface filme/menor UR , aumentando a permeabilidade do laminado-filme, conforme Figura 33.

4.4.1 Propriedades mecânicas dos laminados

A Tabela 13 apresenta os valores de tensão na ruptura (σ_R), deformação na ruptura (ϵ_R) e módulo de Young (E). Nas blendas sem revestimento os valores da deformação na ruptura torno de 9 % estão de acordo com aqueles encontrados por Müller, Pires e Yamashita (2012) e os módulos de Young com valores em torno de 140 MPa são concordantes com aqueles encontrados por Clasen, Müller e Pires (2015). O revestimento com PLA e nanocompósitos PLA/NCC levou a um aumento nos valores da tensão de ruptura em relação as blendas sem revestimento, cujas médias são significativamente diferentes ($p < 0,05$). Por outro lado, a deformação na ruptura apresentou redução independente da presença de nanocristais de celulose na matriz PLA, com diferenças significativas ($p < 0,05$) em relação as blendas sem revestimento.

O aumento da tensão de ruptura e por consequência do módulo de Young da blenda revestida com filme de PLA pode ser devido a uma eficiente adesão interfacial blenda-filme, considerando o maior valor do módulo de Young do filme de PLA em relação à blenda TPS/PLA. Estudos de Cyras, Soledad e Vázquez (2009) com laminados de celulose, revestidos com PHB e de Soares et al (2013) com laminados

de blendas TPS/PLA revestidos com quitosana têm mostrado que laminados revestidos por filmes mais rígidos têm aumentado seus módulos de Young e diminuído a deformação na ruptura.

Tabela 13 - Propriedades mecânicas: módulo de Young (E), tensão na ruptura (σ_R) e deformação na ruptura (ε_R), à temperatura ambiente em laminados de blendas com e sem revestimento de filmes amorfos de PLA e nanocompósitos PLA/NCC com 1%, 3% e 5% (m/m) de NCC

Filmes	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (MPa)
TPS/PLA	$2,9 \pm 0,1^a$	$8,79 \pm 0,41^a$	140 ± 9^a
TPS/PLA//PLA	$8,8 \pm 0,4^b$	$2,56 \pm 0,25^b$	681 ± 19^b
TPS/PLA//PLA/NCC1%	$2,3 \pm 0,1^a$	$2,08 \pm 0,09^{b,c}$	421 ± 18^c
TPS/PLA//PLA/NCC3%	$2,3 \pm 0,2^a$	$2,12 \pm 0,36^{b,c}$	361 ± 16^c
TPS/PLA//PLA/NCC5%	$2,9 \pm 0,4^a$	$1,36 \pm 0,12^c$	695 ± 52^b

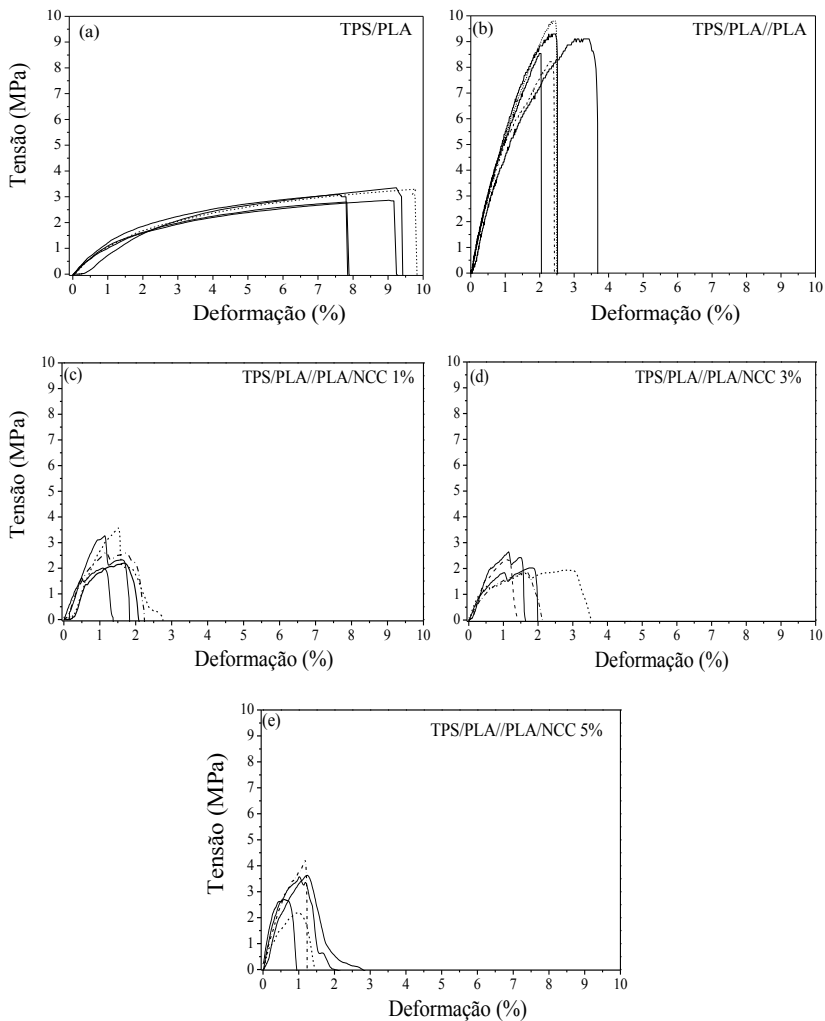
Média \pm erro padrão da média. Em cada coluna, as médias seguidas por letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) entre si pelo teste de Tukey.

Fonte: desenvolvido pelo autor

A Figura 34 a, b, c, d, e apresenta as curvas de tensão versus deformação percentual para os laminados de blendas TPS/PLA, TPS/PLA com revestimento de filmes de PLA, PLA/NCC com 1%, 3% e 5% de NCC, respectivamente. O aumento da tensão na ruptura e deformação na ruptura para os laminados de TPS/PLA revestidos com filme de PLA (Figura 34 b) em relação aos laminados TPS/PLA (Figura 34 a) é evidente e indicativo de uma adesão eficiente do filme ao laminado. Nas amostras de laminados revestidos com filmes de nanocompósitos a deformação na ruptura foi na mesma faixa de valores dos filmes de PLA/NCC. Entretanto, a presença de NCC reduz acentuadamente a tensão na ruptura (Figura 34 b, c, d, e). Estes valores de tensão na ruptura e deformação na ruptura para as amostras de laminados revestidos com PLA/NCC podem estar associados com a competitividade da adesão laminado/filme e mudança do processo de escoamento das cadeias poliméricas devido a presença de nanocristais de celulose. A presença de NCC nos filmes de revestimento aumentou a cristalinidade da matriz de PLA, conforme observado no estudo de

cinética de cristalização, comprometendo a adesão filme-blenda, uma vez que a blenda é predominantemente amorfa (matriz TPS).

Figura 34 – Curvas de tensão versus deformação percentual para os laminados de blends TPS/PLA, TPS/PLA com revestimento de filmes de PLA, PLA/NCC com 1%, 3% e 5% de NCC



Fonte: desenvolvido pelo autor

5. CONCLUSÕES

O isolamento dos nanocristais de celulose a partir das matérias-primas de bagaço de cana-de-açúcar e de palha de espiga de milho, envolvendo os processos de branqueamento oxidantes/alcalinos, seguidos de hidrólise ácida mostraram-se adequados e efetivos, com bom rendimento, mantendo-se dispersos em meio aquoso. Os nanocristais de celulose isolados, independente dos métodos de branqueamento e das matérias-primas utilizadas (BCA e PEM) apresentaram dimensões e características morfológicas de estruturas nanométricas, com valores e razão de aspecto (L/D) similares entre si e comparáveis aos da literatura.

Na troca do meio aquoso para dimetilformamida os nanocristais de celulose mantiveram-se dispersos, tendo sido utilizado uma técnica simples, de baixo custo, sem utilização de trabalho mecânico, mantendo as características morfológicas e dimensões dos NCC. A dispersão de nanocristais de celulose em dimetilformamida facilitou a obtenção de nanocompósitos com nanocristais de celulose dispersos em matriz PLA, a partir da dissolução do PLA na suspensão de NCC em dimetilformamida e posterior evaporação do solvente.

Os nanocristais de celulose atuando como agentes de nucleação do PLA provocaram mudanças na densidade de nucleação, bem como na taxa de cristalização, levando a diminuição do tamanho final das esferulitos e do grau de cristalinidade do PLA. Por outro lado, não se observou efeito significativo da presença de NCC sobre a taxa de crescimento dos esferulitos de PLA. Pela variação do parâmetro n observado o efeito nucleante dos nanocristais de celulose deve-se a indução de um mecanismo de nucleação heterogêneo. A presença de NCC não afetou os parâmetros de rede nos cristais de PLA, para os teores de NCC investigadas neste estudo. Ou seja, a incorporação do NCC ao PLA influencia a cinética de cristalização, o que afeta significativamente as condições de processamento do PLA. Através do processo de cristalização em função dos teores de nanocristais de celulose pode-se compreender os princípios e fenômenos físico-químicos que influenciam a morfologia do polímero, o que possibilita controlar propriedades macroscópicas do material a ser desenvolvido.

A adição de nanocristais de celulose ao PLA e o aumento do grau de cristalinidade tornaram a matriz mais rígida, porém, acarretaram redução na tensão na ruptura e deformação na ruptura, independente da quantidade de nanocristais de celulose presentes nas amostras, o que facilita a ruptura do material. O revestimento das blendas com PLA

tornou-as mais rígidas e resistentes, mas manteve a rigidez e resistência quando revestidas com nanocompósitos PLA/NCC. Por outro lado, as deformações na ruptura foram reduzidas quando as blendas foram revestidas com PLA ou nanocompósitos PLA/NCC.

Nanocristais de celulose isolados podem ser efetivamente utilizados em nanocompósitos de matriz PLA, pois estes mostraram ser adequados para um significativo melhoramento nas propriedades de barreira ao vapor d'água da matriz PLA, bem como na promoção da cristalinidade, resultando em biocompósitos renováveis e biodegradáveis, para possíveis aplicações em bioembalagens, membranas e aplicações de revestimento em blendas. Neste sentido, o revestimento das blendas TPS/PLA com PLA, reduziu significativamente a permeabilidades ao vapor d'água (80%) e, quando revestidas com nanocompósitos PLA/NCC, a redução foi de até 88%.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como continuidade deste trabalho sugere-se estender esses procedimentos para isolamento dos nanocristais de celulose, utilizando branqueamento ambientalmente amigável, para outras fontes de matérias-primas procedentes de outros resíduos lignocelulósicos, desde que ajustados os parâmetros experimentais.

Outra sugestão seria a formação de nanocompósitos de NCC dispersos em outros polímeros hidrofóbicos, mas solúveis em dimetilformamida.

Sugere-se também a utilização de outros solventes miscíveis com água, desde que com maior temperatura de ebulição, para realizar a troca de meio dispersivo de nanocristais de celulose, o que permitiria um leque maior de nanocompósitos, com outros polímeros hidrofóbicos.

Uma vez estudado o comportamento do processo de cristalização, seria interessante avaliar os diferentes graus de cristalinidade de PLA/NCC e determinar propriedades mecânicas e de barreira.

Na continuidade, realizar testes de adesão com as blendas revestidas com PLA, visando obter o comportamento de forças de adesão interfacial blenda TPS/PLA com o filme PLA.

REFERÊNCIAS

- ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, v. 16, n. 6, p. 1017–1023, dec. 2009.
- ALBERTON, J. **Preparação e caracterização de biocompósitos e bionanocompósitos com matriz de poli(ácido láctico)**. 2014. 167 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 96**: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. Philadelphia, 2000. 8 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638 – 03**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Philadelphia, 2000. 15 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5488 – 94d**: Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Material and Packages. Philadelphia, 2002. 10 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 882 – 10**: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia, 2012. 10 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 883 – 11**: Standard Terminology Relating to Plastics. Philadelphia, 2011. 15 p.
- AURAS, R. A. et al. Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 19, n. 2, p. 123–135, apr. 2003.
- AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835 – 864, sep. 2004.

AURAS, R., HARTE, R., SELKE, S. Sorption of ethyl acetate and *D*-limonene in poly(lactide) polymers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, n. 4, p. 648-656, mar. 2006.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science**, v. C 24, n. 3, p. 231-274, dec. 2004.

BABU, R. P.; O'CONNOR, K.; SEERAM R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. **Progress in Biomaterials**, v. 2, n. 1, p. 8, aug. 2013.

BALDINGER, T.; MOOSBAUER, J.; SIXTA, H. Supramolecular structure of cellulosic materials by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) calibrated by WAXS and ¹³C NMR. **Lenzing Berichte**, v. 79, p. 15 – 17, 2000.

BANGYEKAN, C.; AHT-ONG, D.; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 1, p. 61–71, jan. 2006.

BIE, P. et al. The properties of antimicrobial films derived from poly(lactic acid)/starch/chitosan blended matrix. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 959–966, oct. 2013.

BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, n. 2, p. 171–180, apr. 2006.

BONDESON D.; OKSMAN, K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. **Composite Interfaces**, v. 14, n. 7–9, p. 617–630, jan. 2007.

BONDESON D.; OKSMAN, K. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 12, p. 2486–2492, dec. 2007.

BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. X-ray diffraction study of pine Wood treated with NaOH. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 13, n. 5, p. 87-89, feb. 2005.

BURANOV, A. U., MAZZA G. Review: Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial Crops and Products**, v. 28, p. 237-259, nov. 2008.

CAMARERO-ESPINOSA, S. et al. Cellulose nanocrystal driven crystallization of poly(d,l-lactide) and improvement of the thermomechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 10, p. 01–11, Mar. 2015.

CHEN, D. et al. Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 709–716, sep. 2012.

CEBE, P.; HSIAO, B. H. In: Polymeric Materials Encyclopedia, v. 8; ed. Salamone, J. C. CRC Press. Boca Raton, 1996, p. 6185.

CHUNDAWAT, S. P. S.; VENKATESH, B.; DALE, B. E. “Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 96, n. 2, p. 219–231, feb. 2007.

CLASEN, S. H.; MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N. “Maleic Anhydride as a Compatibilizer and Plasticizer in TPS/PLA Blends,” **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 8, p. 1583-1590, may. 2015.

CORREA, A. C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA**. 2010. 130 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, BR.

CYRAS, V. P.; SOLEDAD, C. M.; ANALÍA, V. Biocomposites based on renewable resource: Acetylated and non acetylated cellulose cardboard coated with polyhydroxybutyrate. **Polymer**, v. 50, n. 26, p. 6274–6280, dec. 2009.

DERMIBÁS, A. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 1481–1486, jul. 2003.

DE SOUZA LIMA, M. M. et al. Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers. **Langmuir**, v. 19, n. 1, p. 24–29, jan. 2003.

DONG, X. M., REVOL, J-F.; GRAY, D. G. , Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, p. 19–32, sep. 1998.

DUBIEF, D.; SAMAIN, E.; DUFRESNE, A. Polysaccharide Microcrystals Reinforced Amorphous Poly(β -hydroxyoctanoate) Nanocomposite Material. **Macromolecules**, v. 32, n. 18, p. 5765–5771, sep. 1999.

DUFRESNE, A. Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 322-330. 2006

ESCAMILLA, G. C. et al. Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 24, p. 1501-1508, jun. 2011.

ESPINO-PÉREZ, E. et al. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3144–3154, oct. 2013.

EUROPEAN STANDARD. **EN 13432:2000**: Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation: Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging. London. 2000.

FAVIER V.; CHANZY H.; CAVAILLE J.Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. **Macromolecules**. v. 28, n. 18, p. 6365–6367. aug. 1995

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 356p.

FORD, E.N. J. et al. X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**. v. 5, n. 1; p. 10-20, 2010.

FORTUNATI, E. et al. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 948–956, oct. 2012.

FORTUNATI, E. et al. Investigation of thermo-mechanical, chemical and degradative properties of PLA-limonene films reinforced with cellulose nanocrystals extracted from Phormium tenax leaves. **European Polymer Journal**, v. 56, p. 77–91, jul. 2014.

FU, S. F. et al. The thermophilic (55°C) microaerobic pretreatment of corn straw for anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 203–208, jan. 2015.

GARLOTTA, D. A. Literature review of poly(lactic acid). J. **Polymer Environment**, v. 9, n. 2, p. 63 – 84, apr. 2001.

GREENWOOD, R. Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 106, n. 1–3, p. 55–81, dec. 2003.

GUINESI, L. S.; et al. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, p. 190–196, jun. 2006.

GORRASI, G. et al. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2271–2279, apr. 2003.

GUPTA A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4053–4074, oct. 2007.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479–3500, mar. 2010.

HENTON D.E. et al. In: Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. **Polylactic acid technology**. 1^o ed. USA: CRC Press; 2005. Cap. 16, p. 524–577.

HOOGSTEEEN W. et al. Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers. **Macromolecules**, v. 23, p. 634–642, 1990.

HOSSAIN, K. M. Z. et al. Mechanical, crystallisation and moisture absorption properties of melt drawn polylactic acid fibres. **European Polymer Journal**, v. 53, p. 270–281, apr. 2014.

HUNEAULT M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. **Polymer**, v. 48, n. 1, p. 270–280, jan. 2007.

IOVINO, R. et al. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 147–157, jan. 2008.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 71, p. 343–364, feb. 2008.

KAMAL M. R.; KHOSHKAVA, V. Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on rheological and mechanical properties and crystallization behavior of PLA/CNC nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 105–114, jun. 2015.

KOPINKE F. D., et al. Thermal decomposition of biodegradable polyesters. II. Poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 53, p. 329 – 342, mar. 1996.

KABOORANI A.; RIEDL, B. Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 45–55, mar. 2015.

LAI, W.C. Thermal Behavior and Crystal Structure of Poly(l -lactic acid) with 1,3:2,4-Dibenzylidene- d –sorbitol. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 38, p. 11029–11037, sep. 2011.

LEE, Y.-J.; CHUNG, C.-H.; DAY, D. F. Sugarcane bagasse oxidation using a combination of hypochlorite and peroxide. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 935–941, jan. 2009.

LEE J. H.; PARK S. H.; KIM, S. H. Preparation of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in polylactide. *Macromolecular Research*, v. 21, n. 11, p. 1218–1225, nov. 2013.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302–325, oct. 2014.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 11, p. 1101–1107, nov. 2005.

LIU, D.; YUAN, X.; BHATTACHARYYA, D. The effects of cellulose nanowhiskers on electrospun poly (lactic acid) nanofibres. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 7, p. 3159–3165, apr. 2012.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291–1299, aug. 2011.

MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D.; HAGE JR., E. Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (CD-CNT) à cristalização de polímeros. **Polímeros**, p. 15-20, Jan/Mar-92.

MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 453–460, aug. 2006.

MARTÍNEZ-SANZ, M. et al. Incorporation of poly(glycidylmethacrylate) grafted bacterial cellulose nanowhiskers in poly(lactic acid) nanocomposites: Improved barrier and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 8, p. 2062–2072, aug. 2013.

MARTIN O.; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, n. 14, p. 6209–6219, jun. 2001.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 3, p. 609–617, jul. 2002.

MATHEW, A. P. et al. Process scale up and characterization of wood cellulose nanocrystals hydrolysed using bioethanol pilot plant. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 212–219, Jul. 2014.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941, 2011.

MUELLERLEILE, J. T. et al. Crystallization behaviour and morphological features of LARC-CPI, *Polymer*, v. 34, n. 4, p. 789–806, feb. 1993.

MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N.; YAMASHITA, F. Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 3, p. 426-434, 2012.

NATUREWORKS. **Natureworks polymer technical data sheets-PLA polymer 3251D**. Minnetonka, MN: Natureworks LLC; 2005. Disponível em: <http://www.natureworkslc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_3251D_injection-molding_.pdf>. Acesso em 13 de janeiro de 2016.

OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2776–2784, dec. 2006.

OKSMAN, K. et al. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production, **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 146–152, jan. 2011.

OZAWA. T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, p. 150-158, sep. 1970.

PAN, P. et al. Blending Effects on Polymorphic Crystallization of Poly(l-lactide). **Macromolecules**, v. 42, n. 9, p. 3374–3380, may. 2009.

PEI, A.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(l-lactide) (PLLA) –

Crystallization and mechanical property effects. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 815–821, may. 2010.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J., F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 360-366, jan. 2007.

PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11–12, p. 2535–2544, sep. 2007.

PRACELLA, M.; M. HAQUE, M.-U.; PUGLIA, D. Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bio-nanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc. **Polymer**, v. 55, n. 16, p. 3720–3728, aug. 2014.

RAMADOSS, G.; MUTHUKUMAR, K. Influence of dual salt on the pretreatment of sugarcane bagasse with hydrogen peroxide for bioethanol production. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 178–187, jan. 2015.

RASSELET, D. et al. Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 50, p. 109–116, jan. 2014.

REDDY, M.M., et al. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**. v. 38, p. 1653–1689, oct. 2013.

RHIM J.-W; HONG, J.-W; HA, C.-S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 612–617, mar. 2009.

ROCHA, G. J. M. et al. Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical–chemical composition. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 52–58, feb. 2015.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high

glycerol content. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 11, p. 139-147, sep. 2004.

ROSA, S. M. L. et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1131–1138, jan. 2012.

RUMYANTSEVA, Y. I et al. IR spectra and structure of alkaline lignin and thioglignin. **journal of Applied Spectroscopy**, v. 61, p. 5-6. 1994.

SAHA, B, . Hemicellulose bioconversion. **Journal Industrial Microbiology Biotechnology**, v.30, p. 279–291, apr. 2003.

SAEIDLOU, S.; HUNEALT, M. A.; LI, H.; PARK, C. B. Poly(lactic acid) crystallization. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 12, p. 1657–1677, dec. 2012.

SAMIR, M. A. S. A. et al. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer**, v. 45, n. 12, p. 4149–4157, may. 2004.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–626, mar. 2005.

SAMIR, M. A. S. A.; et al. POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 19, p. 3897–3903, jun. 2005.

SANCHEZ-GARCIA M. D.; LAGARON, J. M. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. **Cellulose**, v. 17, n. 5, p. 987–1004, oct. 2010.

SARASUA, J. R. et al. Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 45, n. 5, p. 745–753, may. 2005.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA G. G. C.; WYPYCH F. Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic fibers – An Overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, sep. 2009.

SHALLOM, D.; SHOHAM, Y. Microbial hemicellulases. **Current Opinion in Microbiology**, v. 6, n. 3, p. 219–228, Jun. 2003.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, abr. 2009.

SOARES, F. C.; YAMASHITA, F.; MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N.; Thermoplastic starch/poly(lactic acid) sheets coated with cross-linked chitosan. **Polymer Testing**, v. 32, n. 1, p. 94–98, feb. 2013.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, dec. 2010.

SUN, J. et al. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 2, p. 331–339, may. 2004.

TAIPINA, M. O. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 2012. 89f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, BR.

TEIXEIRA, E.M. et al. The Effect of Glycerol/sugar/water and Sugar/water Mixtures on the Plasticization of Thermoplastic Cassava Starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 69 n. 4, p. 619–624, jul. 2007.

TEIXEIRA, E. M., et al. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63–66, jan. 2011.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI Standard. **T222 om-88**: Acid insoluble lignin in Wood and pulp. Atlanta, 1988.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **T211 om-93**: Determination of Ash in Biomass. Atlanta, 1993.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **T204 om-88**: Solvent Extractives of Wood and Pulp. Atlanta, 1988.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **T19m-54**: Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. Atlanta, 1991.

TEODORO, B. R., et al. Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280-285, fev. 2011.

TESTER, F. R.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-161, jan. 2004.

TSUJI, H. Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 7, p. 569–597, jul. 2005.

TSUJI, H. et al. Water vapor permeability of poly(lactide)s: effects of molecular characteristics and crystallinity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 5, p. 2245-2252, mar. 2006.

URAYAMA, H.; MOON, S. I.; KIKURA, Y. Microestruutura and termal properties of polylactides with diferente L and D units sequences: importance of the helical nature of the L-sequenced segments. **Macromolecular Materials and Engeneeging**, v. 288, p. 137 – 143, 2003.

VALLEJOS, M. E., et al. Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 1–6, may. 2015

VIET, D.; BECK-CANDANEDO, S.; GRAY, D. G. Dispersion of cellulose nanocrystals in polar organic solvents. **Cellulose**, v. 14, n. 2, p. 109–113, mar. 2007.

VROMAN I.; TIGHZERT, L. Biodegradable Polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307–344, apr. 2009.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, abr. 2009.

WANG, G. et al. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. **Fuel**, v. 87, n. 4-5, p. 552-558, apr. 2008.

WANG, Y.; CAO, X.; ZHANG, L. Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, n. 7, p. 524-531, jul. 2006.

WANG, N.; YU, J.; CHANG, P. R.; MA, X. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 1, p. 109-118, jan. 2008.

WENIG, W. H.; FIEDEL, W.; SCHOLL, A. Crystallization kinetics of isotactic polypropylene blended with atactic polystyrene. **Colloid Polymer Science**, v. 268, p. 528-535, oct. 1990.

YU, H.-Y. et al. Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 3, p. 971-978, jul. 2012.

ZHAO, X.-B.; WANG, L.; LIU, D.-H. Peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 6, p. 950-956, jun. 2008.

ZHAO, X. et al. Delignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp. **BioResources** v. 5, n. 3, p. 1565-1580, jun. 2010.